



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

**PAPEL DEL CROMO EN EL PROCESO DE CLINKERIZA-
DO EN LA OBTENCION DEL CEMENTO PORTLAND**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a

Lucila Rincón García

México, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: PROFRA. ALICIA BENITEZ DE A.
VOCAL : PROFRA. YOLANDA PLIEGO BRAVO
SECRETARIO: PROFRA. MARTHA RODRIGUEZ P.
1er. SUPLENTE: PROF. ALBERTO ARAUCON DIAZ
2do. SUPLENTE: PROFRA. PATRICIA QUINTANA OWEN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA
FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.



ASESOR DEL TEMA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA
Yolanda S. Pliego
DRA. YOLANDA PLIEGO BRAVO

SUSTENTANTE

Lucila Rincon Garcia
LUCILA RINCON GARCIA

AGRADECIMIENTOS:

A MIS PADRES

por su comprensión y estímulo durante mis estudios.

A MIS HERMANOS

Con cariño.

Muy especialmente dedico esta tesis a mi hermano Eduardo por el gran apoyo moral y económico que siempre me brindó.

A LA DRA. YOLANDA PLIEGO

por su valiosa ayuda y dirección
en la realización de este trabajo.

AL LABORATORIO DE RAYOS-X DE LA D.E.Pg.

por haberme permitido el empleo de
equipo y material.

A LUCY

por su valiosa ayuda al mecanografiar
esta tesis.

I N D I C E

- I. INTRODUCCION
- II. GENERALIDADES
 - 2.1 Proceso de fabricación de cemento Portland.
 - 2.2 Composición química del cemento.
 - 2.3 Componentes menores en el cemento Portland.
 - 2.4 Compuestos de azufre en la cocción del cemento Portland.
 - 2.5 Influencia de los álcalis en el cemento Portland.
 - 2.6 Determinación de álcali en las cuatro fases cristalinas principales en el clinker.
 - 2.7 Diagrama de fases.
 - 2.8 Interpretación de diagrama de fases.
 - 2.9 Determinación de diagramas de fases.
 - 2.10 Equilibrio de fases en el clinker.
 - 2.11 Soluciones sólidas.
 - 2.12 Difracción de rayos-X.
 - 2.13 Identificación de diagramas.
- III. PARTE EXPERIMENTAL
 - 3.1 Procedimiento.
 - 3.2 Preparación de silicatos y aluminatos.
 - 3.3 Preparación de sulfosilicato y sulfoaluminato de calcio.
 - 3.4 Preparación de cromosilicato y cromoaluminato de calcio.
 - 3.5 Estabilidad térmica de sulfoaluminato, cromoaluminato y cromosilicato de calcio.
 - 3.6 Compatibilidad térmica de compuestos cromados con los principales constituyentes del clinker.

IV. SISTEMA BINARIO CaCrO_4 - K_2CrO_4

4.1 Estudio de estabilidad térmica para CaCrO_4 y K_2CrO_4

4.2 Compatibilidad térmica de CaCrO_4 y K_2CrO_4 con los
constituyentes principales del clinker.

4.3 Preparación del sistema binario.

V. FIGURAS

VI. DISCUSION DE RESULTADOS

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO

INTRODUCCION

El proceso de manufactura del cemento consiste en la incorporación de la materia prima para formar una mezcla homogénea, la cual se calcina en un horno rotatorio formándose un clinker, que se mezcla con una pequeña proporción de yeso obteniéndose lo que se conoce con el nombre de cemento Portland.

El clinker se encuentra formado básicamente por silicatos y aluminatos los cuales pueden tener como impurezas pequeñas proporciones de óxidos alcalinos, óxidos de azufre, de fósforo, magnesio y cromo entre otros.

El objetivo de este trabajo es la comprensión de reacciones que se llevan a cabo entre óxidos de silicio y óxidos de aluminio con compuestos cromados a altas temperaturas durante el proceso de clinkerizado en la preparación del cemento.

Se sintetizaron los compuestos de azufre detectados como impurezas en el clinker: sulfosilicato de calcio y sulfoaluminato de calcio; los cuales han sido motivo de estudio por otros autores, por lo que en este trabajo se reprodujeron y en algunos casos se confirmaron los datos publicados. También se sustituyó el sulfato de los compuestos anteriores por cromatos, utilizando para ello datos publicados y difractogramas de rayos-X para identificar y seguir la secuencia de formación de los compuestos obtenidos, (estos compuestos son indeseables en el clinker), y conocer su comportamiento al reaccionar con las fases principales del clinker, proporciona una ayuda para mejorar la calidad de un clinker final ya que esta se ve afectada por los efectos nocivos del cromo.

2.

Se obtuvo además, la compatibilidad térmica de los compuestos - cromados con los principales constituyentes del clinker y se determinó en que medida pueden afectar su estructura cristalina, pues en última instancia afectarían la reactividad de los mismos frente al agua, lo cual tendría como consecuencia efectos que irían en detrimento de las propiedades mecánicas que estos puedan desarrollar.

CAPITULO II

GENERALIDADES

Influencia del cromo en el proceso de clinkerizado del cemento Portland.

El cemento Portland es el más importante entre otros cementos de uso común, tales como cementos aluminosos y cementos de escoria. El tipo "Portland" es un cemento hidráulico, es decir fragua y endurece al llevarse a cabo las reacciones químicas que ocurren al mezclarlo con agua.

El nombre de "cemento Portland" se concibió originalmente debido al hecho de su descubridor, el inglés José Aspdin, quién encontró en 1824 gran semejanza de color y calidad entre el cemento fraguado y la piedra de Portland, una caliza obtenida en una cantera de Doset (Gran Bretaña).

En la definición actual del British Standard (B.S. 12, 1958) se describe al cemento Portland como la mezcla minuciosa de materiales calcáreos y arcillosos y otros materiales que contienen sílice, alúmina y óxidos de hierro, que calcinados a temperatura de formación del clinker y mezclándolo se obtiene lo que se conoce como cemento Portland.

2.1 PROCESO DE FABRICACION DE CEMENTO PORTLAND

El proceso de fabricación de cemento Portland consiste en moler finamente la materia prima, mezclarla en una proporción adecuada y calinarla en un horno rotatorio a una temperatura de 1300-1400°C., a la cual el material sinteriza y funde parcialmente formando bolas conocidas como clinker. El clinker se enfría rápidamente y se tritura hasta obtener un polvo fino, luego se adiciona un poco de yeso y el producto resultante

es llamado cemento Portland^{1}.

La mezcla y trituración de materias primas puede efectuarse en húmedo ó seco, de ahí la denominación de "Proceso Húmedo" y "Proceso Seco", en México el proceso más utilizado es el proceso por vía seca y semiseca.

En los procesos seco y semiseco, las materias primas se trituran y adicionan en las proporciones estequiométricas en un molino de mezclado donde se secan y reducen de tamaño a un polvo fino. El polvo seco, llamado grano molido crudo se introduce al silo de mezclado y se hace un ajuste en la proporción de los materiales requeridos para la manufactura del cemento.

Para obtener un buen mezclado de grano crudo, se mezcla generalmente mediante aire comprimido, induciendo un movimiento ascendente del polvo reduciendo su densidad aparente. (En algunas plantas se emplean sistemas de mezclado continuo). El grano molido y mezclado se pasa por un tamiz y se deposita en una cuba rotativa llamada granulador, simultaneamente se agrega agua en una cantidad del 12% del peso del grano molido adicionado. A continuación se alimenta la materia cruda a un horno rotatorio constituido de un cilindro de acero, recubierto interiormente de material refractario, con diámetro hasta de 5m. y una longitud que alcanza 50m.

El horno girá lentamente alrededor de su eje levemente inclinado - hacia la horizontal.

La calcinación se lleva a cabo utilizando carbón pulverizado mediante insuflación de un chorro de aire en el extremo inferior, donde la temperatura alcanza de 1400-1500°C.

El carbón utilizado merece una mención especial, pues se utilizan - 100 Kg/Ton. de cemento; es importante tener esto en cuenta al considerar -

el precio del cemento, en lugar de carbón se puede emplear petróleo ó gas natural.

A medida que el crudo desciende por el horno encuentra temperaturas más altas; primero se elimina el contenido de agua y se libera el bióxido de carbono, posteriormente el material sufre una serie de reacciones químicas hasta que en la parte más caliente el material - - sufre una fusión parcial; la cal, sílice, alúmina y componentes menores vuelven a combinarse, después la masa se funde parcialmente, resultando bolas de diámetro que varían entre 3 y 5 mm. conocidas como "clinker".

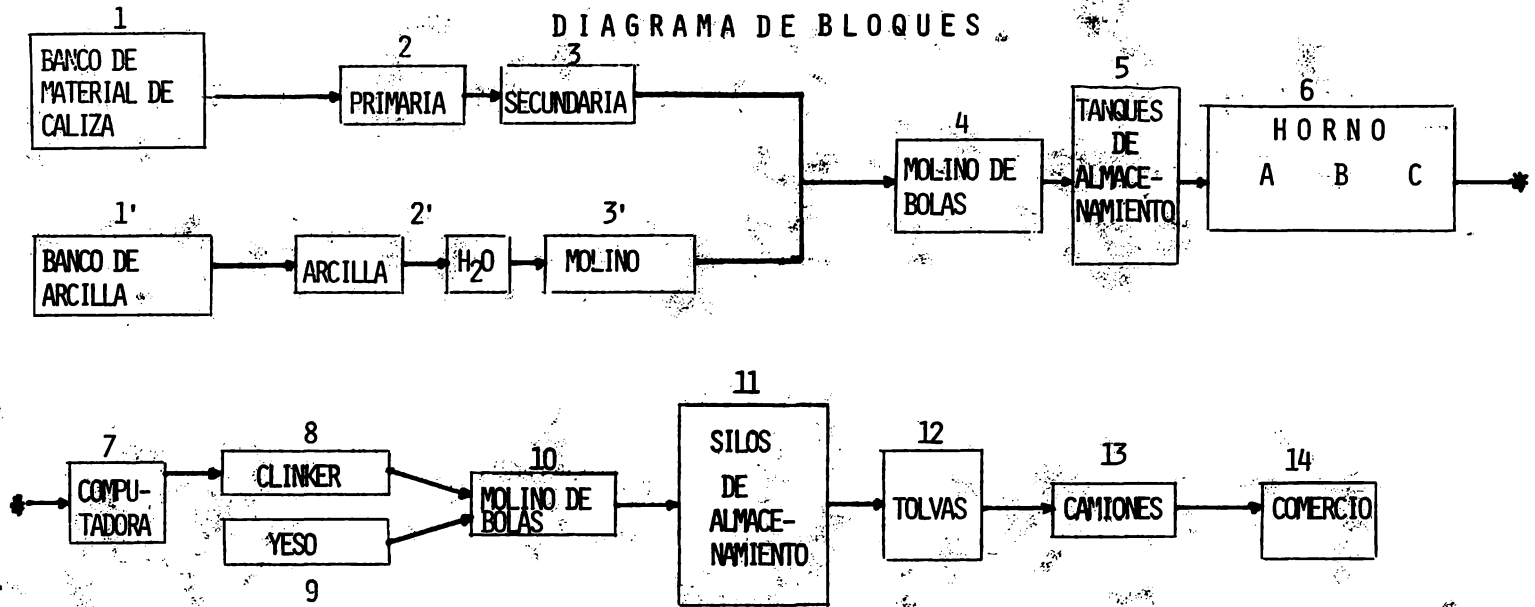
El clinker cae dentro de enfriadores de diferentes tipos favoreciendo con ello un intercambio de calor que se usa después para la combustión del carbón pulverizado.

El clinker frío se mezcla con yeso (3-4%) para evitar un fraguado inmediato del cemento, la mezcla se lleva a cabo en molinos de bolas, los cuales tienen bolas de acero cada vez más pequeñas. Una vez mezclado el cemento alcanza a tener 1.1×10^{12} partículas/kilogramo, encontrándose en condiciones para empaque y distribución.

Para el proceso en seco, hay que tomar en cuenta que es necesaria una mezcla minuciosa, debido a que una parte de las reacciones que ocurren en el horno deben producirse por difusión de materiales sólidos y una distribución adecuada del material es importante para asegurar la uniformidad del producto.

La ventaja es que resulta más económico que el proceso por vía húmeda, ya que necesita eliminar menor cantidad de agua y el calor utilizado es menor, además de que el horno requerido para este proceso es más pequeño. El proceso de fabricación del cemento Portland se puede ver en el diagrama de bloques que se anexa a continuación.

DIAGRAMA DE BLOQUES



PROCESO DE FABRICACION DEL CEMENTO PORTLAND

PASO 1. SE EXTRAE LA CALIZA DE LA CANTERA:
SE COLOCAN CARGAS EXPLOSIVAS EN BARRENOS
Y SE DINAMITA LA CALIZA EN (1)

PASO 1'. SE EXCAVA LA ARCILLA:
POR MEDIO DE PALAS EXCAVADORAS SE EXTRAE
LA ARCILLA DE (1')

PASO 2. UNA VEZ OBTENIDA LA CALIZA SE PROCESA EN
TRITURADORAS (2) Y (3)

PASO 2'. SE HACE UNA LECHADA DE ARCILLA:
SE MEZCLAN ARCILLA Y AGUA (2') EN (3)

PASO 3. SE INTRODUCE LA CALIZA TRITURADA Y LA
LECHADA DE ARCILLA A (4) FORMANDOSE
UNA LECHADA DE CALIZA-ARCILLA

PASO 4. LA LECHADA CALIZA-ARCILLA SE MANTIENE
EN (5) BAJO AGITACION CONTINUA

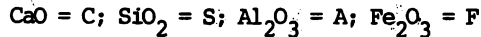
- PASO 5. SE INTRODUCE LA LECHADA A (6)
- EN (6 A) SE CALIENTA LA LECHADA Y SE EVAPORA EL H₂O
 - EN (6 B) SE PROSIGUE CALENTANDO EL MATERIAL SECO.
 - EN (6 C) EL MATERIAL SE CALIENTA HASTA UN GRADO EN EL CUAL SE PRODUCE UNA REACCION QUIMICA Y SE FORMA EL CLINKER DE CEMENTO.
- PASO 6. SE ENFRIA EL CLINKER Y SE PASA A (7) LA CUAL DESCARGA SOBRE UN TRANSPORTADOR AL ALMACEN DE CLINKER (8).
- PASO 7. DESDE DOS TOLVAS SE ALIMENTA A (10) CON (8) Y (9) EL CUAL, LOS MUELE HASTA FORMAR UN POLVO MUY FINO CONOCIDO COMO "CEMENTO PORTLAND".

- PASO 8. EL CEMENTO SE ALMACENA Y SE SOMETE A PRUEBA:
SE TRANSPORTA UNA VEZ YA PROBADO HACIA (11).
- PASO 9. EL CEMENTO SE EXTRAE DE (11) Y SE TRANSPORTA HACIA (12) DONDE SE LLENAN LOS SACOS AUTOMATICAMENTE.
- PASO 10. EL CEMENTO EMPACADO SE ENVIA:
LOS SACOS LLENOS SE DESCARGAN SOBRE TRANSPORTADORES QUE LOS LLEVAN A (13) Y POSTERIORMENTE A (14).

2.2 COMPOSICION QUIMICA DEL CEMENTO

Se suelen considerar cuatro compuestos como los componentes principales del cemento.

En la notación utilizada por los químicos del cemento, se describe a cada óxido con una letra:



y para el agua del cemento hidratado $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$; otros óxidos como :

$\text{MgO} = \text{M}$; $\text{SO}_3 = \bar{\text{S}}$; etc.

La composición química apropiada para la fabricación de cemento es la siguiente:

TABLA 1

LIMITES DE COMPOSICION DE UN CEMENTO PORTLAND

OXIDOS	PERCENTAJE PESO
CaO	60-65
SiO ₂	22-24
Al ₂ O ₃	4-7
Fe ₂ O ₃	2-4
MgO, Na ₂ O, K ₂ O	2-4
SO ₃	1-3

Estos compuestos reaccionan en el horno formando una serie de productos complejos hasta alcanzar un equilibrio químico a la temperatura de clinkerizado, la cual es de 1400-1450°C. Este equilibrio no se mantiene durante el enfriamiento y la velocidad de este afecta el grado de - - -

cristalización y la cantidad de material amorfo presente en el clinker enfriado^{2}.

El equilibrio alcanzado a temperaturas altas se mantiene cuando el clinker es enfriado rápidamente y así la microestructura y textura del clinker proporciona una imagen que refleja su historia térmica.

La fase líquida que está presente a temperaturas altas no se enfría para dar vidrios de silicatos, sino que cristaliza produciendo fases en forma de granos finos, que se distribuyen intersticialmente entre los granos más gruesos que son fases formadas a la temperatura de clinkerizado. Los silicatos y aluminatos se forman debido a la recristalización del líquido en el enfriamiento.

TABLA 2

COMPUESTOS PRINCIPALES DEL CEMENTO PORTLAND

NOMENCLATURA

NOMBRE	ABREVIATURA	COMPOSICION	% PESO
Silicato tricálcico	C ₃ S	3 CaO.SiO ₂	54.1
Silicato dicálcico	C ₂ S	2 CaO.SiO ₂	16.6
Aluminato tricálcico	C ₃ A	3 CaO.AL ₂ O ₃	10.8
Alumino ferrito tetra-		4 CaO.AL ₂ O ₃ .-	
cálcico	C ₄ AF	4 CaO.AL ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	9.1
Suma de componentes menores			9.4
TOTAL			100.0

Las ecuaciones de Bogue ^{1,2} se utilizan para determinar el porcentaje de compuestos principales en el cemento utilizando los datos reportados de un análisis químico.

2.3 COMPONENTES MENORES EN EL CEMENTO PORTLAND

Se encuentran presentes en el cemento componentes menores como: MgO, TiO₂, Mn₂O₃, K₂O, Na₂O y Cr₂O₃ entre otros en cantidades relativamente pequeñas; los óxidos de sodio y potasio son conocidos en la química del cemento como "álcalis", estos reaccionan con algunos agregados y los productos de esta reacción ocasionan una desintegración del concreto además de afectar también la rapidez con que el cemento adquiere resistencia ^{3}.

CaO y MgO son fases no deseables en el clinker porque pueden hidratarse lentamente aún después de endurecido el cemento.

La adición de 0.1% en peso de Cr₂O₃ tiene grandes efectos en la cinética de formación de componentes del clinker, la actividad hidráulica del cemento se incrementa, la tensión superficial de la fase líquida durante la clinkerización se reduce y el C₃S es fácilmente pulverizado.

Además con incrementos de Cr₂O₃ los parámetros de la red cristalina en C₃S decrecen; se han realizado estudios con el Cr₂O₃ y C₃S ^{4} por métodos analíticos y químicos como : análisis térmico diferencial, difracción de rayos-X, microscopía óptica y análisis químico ^{5}.

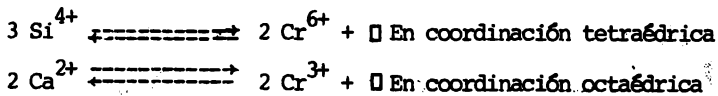
La solución sólida de Cr₂O₃ con C₃S es de especial interés ya que tiene la presencia de un catión de valencia variable en la red cristalina, además de ser inestable se descompone en CaO libre y cristales de color verde brillante cuando el contenido de Cr₂O₃ es aproximadamente mayor de 1.5% en peso.

Con el incremento de Cr_2O_3 en el clinker la cantidad de C_3S formado se ve disminuída.

Una orientación es la gúfa de colores que nos proporciona el análisis químico para estas soluciones sólidas con cromo (catión con estado de oxidación variable), se encontró que:

- a) la solución sólida de color azul contiene Cr^{3+} .
- b) la verde contiene una mezcla de Cr^{3+} y Cr^{6+} .
- c) la amarilla contiene Cr^{6+} .

El mecanismo de sustitución de la solución sólida $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C}_3\text{S}$ se lleva a cabo por sustitución isomórfica de Ca^{2+} y Si^{4+} por Cr^{3+} y Cr^{6+} respectivamente y se representa de la forma siguiente según Boikova ^{5}.



La sustitución es precedida por sitios vacantes en la solución sólida. Estos estados de oxidación fueron comprobados por los métodos antes mencionados.

2.4 COMPUESTOS DE AZUFRE EN LA COCCION DEL CEMENTO PORTLAND

Las arcillas y pizarras utilizadas en la fabricación del cemento Portland tienen sulfatos y sulfuros, además el combustible usado también contiene compuestos de azufre y a la temperatura de clinkerizado forma SO_3 , dando lugar a la formación de CaSO_4 ^{2}, este se presenta en dos formas: como CaSO_4 soluble en agua y como $\beta\text{-CaSO}_4$, fase que forma sulfatos alcalinos al reaccionar con los álcalis presentes, también forma sulfatos dobles ó se encuentra como compuesto de sustitución con los cuatro componentes principales del clinker ^{6}.

La forma preferente de los sulfatos es como K_2SO_4 que se comporta como un buen mineralizador. Los sulfatos de sodio y de potasio forman una serie de sulfatos dobles en las relaciones molares de 3:1 y 1:3 - (K_2SO_4/Na_2SO_4).

La formación de sales dobles de sulfatos alcalinos causan la formación de anillos minerales indeseables en el interior del horno rotatorio^{7,8}.

2.5 INFLUENCIA DE LOS ALCALIS EN EL CEMENTO PORTLAND

Existe un gran interés en la distribución de los álcalis en el clinker, los álcalis se volatilizan a temperaturas entre 800 y 1000°C. El más volátil es el K_2O . Estos provienen de la materia prima y se combinan con el SO_3 presente encontrándose en el clinker en forma de sulfatos alcalinos dobles que originan anillos minerales, los cuales se adhieren al revestimiento interno del horno y son un obstáculo para las condiciones de cocción del reactor, el cual se ve afectado en caso de un exceso de carga de material crudo, en caso de un largo período de operación, además la formación de estos anillos depende de la composición y propiedades químicas del clinker

Estos anillos están formados principalmente por:

Esprurita de calcio	$2 Ca_2SiO_4 \cdot CaCO_3$
Sulfosilicato de calcio	$2 Ca_2SiO_4 \cdot CaSO_4$
Langbeinita de calcio	$2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$
Sulfoaluminato de calcio	$Ca_4Al_6O_{12} \cdot SO_4$
Hidroxi-elestadita	$Ca_{10}(SO_4)_3(SiO_4)_3(OH)_2$

2.6 DETERMINACION DE ALCALI EN LAS CUATRO FASES CRISTALINAS PRINCIPALES EN EL CLINKER

La cantidad de álcali presente en el C_3A y C_4AF depende de la cantidad de Al_2O_3 presente en esas fases^[6]. El álcali se comporta de igual forma en las dos fases. La forma cúbica del C_3A , se ve modificada a la forma ortorrómbica, formada con un contenido mínimo de 2.8% de equivalente de potasio ó 1.8% de equivalente de sodio.

Influencia en silicatos:

Cuando el contenido de álcali en el $\beta-C_2S$ es bajo, se invierte a $\gamma-C_2S$. Si hay suficiente $\beta-C_2S$ reacciona con $CaSO_4$ formando anillos de sulfosilicato de calcio $2Ca_2SiO_4 \cdot CaSO_4$, este compuesto fué descrito por Sundius y Peterson^[9], como cristales verdes que se descomponen a 1298°C.

El C_3S se conoce que contiene pequeñas cantidades de C_3A ; la relación álcali/alúmina estimada en el clinker es aproximadamente 11% y 7% para C_3A y C_4AF , respectivamente.

En un horno rotatorio el contenido de álcali en el clinker final constituye cerca del 0.6% en peso.

En los silicatos el primer punto de interés es la formación de esprurita en la carga y en el revestimiento del horno. El contenido de CO_2 final en los gases es de 20 a 30% y la cantidad de agua varía cerca del 15% para un proceso seco y 30% para un proceso húmedo, esto proporciona información de como se retarda el proceso de descomposición de las fases cuando se involucra un gas como producto de reacción.

2.7 DIAGRAMA DE FASES.

El estudio de diagramas de fase esta basado en la regla de las fases la que se representa como sigue:

$$P + F = C + 2 \text{ donde:}$$

C = Número de componentes de un sistema.

P = Número de fases presentes en equilibrio.

F = Grados de libertad del sistema.

La regla de las fases se aplica solo a sistemas en estado de equilibrio en la coexistencia de fases y no depende de la naturaleza de los componentes, ni de la cantidad de fases presentes. (Siempre se cumple para sistemas en equilibrio) ^{3,13,15}.

2.8 INTERPRETACION DE DIAGRAMAS DE FASES.

Sistema de un componente.

Las variables independientes para un sistema de un componente son: temperatura y presión.

La regla de las fases proporciona información del tipo de sistema que se tenga, univariante si una fase esta presente, bivariante si dos fases estan presentes y trivariante cuando tiene tres fases.

Sistema de dos componentes.

Los sistemas de dos componentes tienen tres variables independientes: temperatura, presión y composición; en este tipo de sistemas la presión de vapor permanece constante para grandes variaciones de temperatura. Sistemas donde la presión se elimina, son llamados sistemas condensados, la regla de las fases reducida para cada sistema se representa por la siguiente ecuación:

$P + F = C + 1$ se refiere solo a fases sólidas y líquidas.

Sistema de tres componentes.

En un sistema ternario, son cuatro las variables independientes; presión, temperatura y dos variables de composición. Una solución requiere de un estado de composición, con respecto a dos componentes. Además la composición total se fija. Un sistema ternario se trata como en el caso de un sistema binario, como condensado y la regla de las fases es la misma.

La composición en este tipo de sistemas se representa por coordenadas triangulares, donde un triángulo equilátero es dividido en cien partes, cada vértice de este representa el 100% de un componente puro.

Sistemas cuaternarios.

La representación gráfica de un sistema cuaternario condensado, muestra las relaciones entre temperatura y todas las mezclas posibles de cuatro componentes, se requiere además de un espacio de cuatro dimensiones, se representan en un tetraedro regular donde cada vértice representa el 100% de un componente puro.

Sistemas multicomponentes.

La regla de las fases no limita el número de componentes que forman un sistema, pero a mayor número de componentes se incrementa la complejidad del mismo.

2.9 DETERMINACION DE DIAGRAMAS DE FASES.

En sistemas de óxidos para determinar sus diagramas de fases, puede consistir de una fase simple ó de una mezcla de fases que están en función de la composición y de la temperatura. Los diagramas de equilibrio de fases se representan graficando temperatura contra composición.

Los métodos utilizados para su completa determinación consisten de una combinación de las técnicas analíticas antes mencionadas, se pueden usar también las propiedades físicas para determinar mezclas en sistemas.

Cada fase proporciona un patrón de difracción único. Con el solo efecto de un cambio en la composición, se obtendrá un patrón de difracción diferente que puede indicar un cambio en los parámetros de la red cristalina, ó la formación de una fase diferente a las originales.

Para estudiar diagramas de fases se preparan series de mezclas de composición definida por intervalos de 10% de dos componentes A y B puros en un sistema binario. Se obtiene un patrón de difracción de A y B puros, que permitirán la definición y aclararan la secuencia de fases estables a través del diagrama^{13}.

El concepto de equilibrio es muy importante en el estudio de diagramas de fases. La condición para poder alcanzar el equilibrio en un sistema, es que la Energía Libre sea mínima, $AG = 0$.

En sistemas condensados es muy difícil alcanzar el equilibrio experimentalmente debido a que la movilidad atómica es limitada.

La determinación de diagramas de fases puede llevarse a cabo por métodos estáticos en donde la temperatura de la muestra se mantiene constante hasta que se alcanza el equilibrio, ó por métodos dinámicos donde se estudia el cambio de propiedades de las fases causadas por el efecto de temperatura, ya sea calentando ó enfriando uniformemente.

Entre los métodos estáticos se cuenta con una técnica de enfriamiento brusco que es útil para la determinación de fases que existen a temperaturas elevadas, ya que se retiene la estructura cristalina de éstas, a temperatura ambiente.

La determinación de un sistema ternario es más complicada que un sistema binario, porque hay una composición variable - involucrada, pero se aplica el principio general.

El equilibrio de un sistema ternario se interpreta en tres dimensiones con tres variables independientes, dos composiciones y la temperatura. La composición es graficada en un triángulo, - donde cada esquina representa un componente puro A, B y C. El - estudio de un sistema ternario comienza con la determinación de tres sistemas binarios AB, BC y CA, si estos no son conocidos se preparan mezclas alrededor de cada fase para obtener mayor exactitud en los resultados.

2.10 EQUILIBRIO DE FASES EN EL CLINKER.

Las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de clinkerizado en la fabricación de cemento Portland, se pueden - interpretar utilizando los datos publicados de estudios de diagramas de fases, los cuáles están disponibles en compilaciones⁽¹⁵⁾.

Para el estudio de equilibrio de fases en el clinker se - considerarán principalmente los sistemas de óxidos, que concier- nen a la fabricación del cemento Portland a temperaturas eleva- das y presión atmosférica.

Uno de los diagramas de fases más importante en el estudio que se llevó a cabo, fué el del sistema binario $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, con - base en este sistema, se prepararon los siguientes compuestos: CS , C_2S y C_3S . Ver Fig. 1

El silicato tricálcico, C_3S es el constituyente más impor-

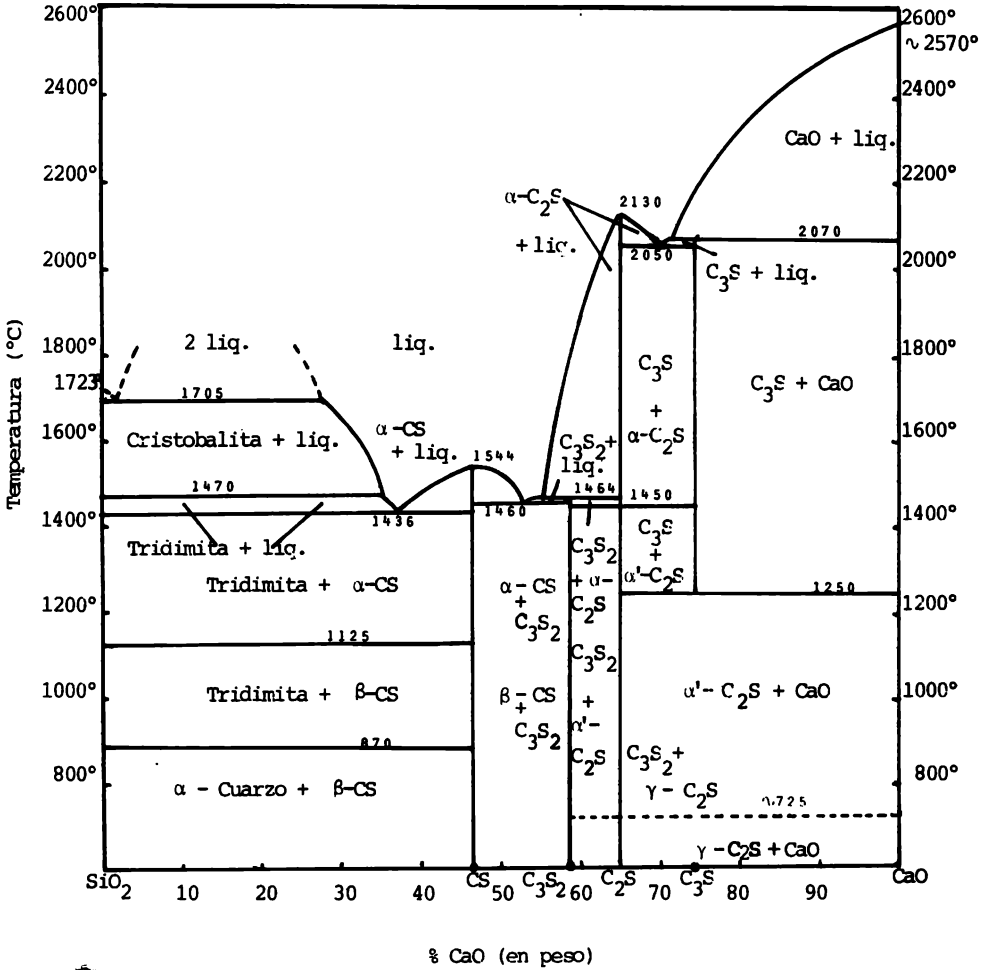
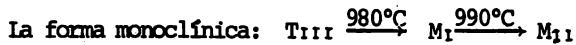


FIGURA 1. DIAGRAMA DE FASES CaO-SiO₂

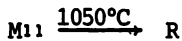
tante y se encuentra en mayor cantidad en el clinker, es inestable por debajo de 1250°C , descomponiéndose en C_2S y CaO .

Jeffery^{3} señala que C_3S puro es triclinico, pero puede ser también monoclinico ó trigonal.

La forma triclinica presenta tres transformaciones y son:



La forma trigonal ó romboédrica se obtiene a 1050°C :



Las tres formas polimorfos difieren ligeramente en su estructura cristalina.

Silicato dicálcico, C_2S de este compuesto se conocen cuatro formas polimorfos, llamadas: $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ no es hidráulica; $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ da escasa resistencia mecánica; $\beta\text{-C}_2\text{S}$ se hidrata a una velocidad que depende del tipo de estabilizador y $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ es casi inerte.

Ocurre un cambio en el C_2S de la forma $\beta \longrightarrow \gamma$ el cual se manifiesta con un gran aumento de volumen que provoca la destrucción del material, este fenómeno se conoce con el nombre de "pulverización espontánea".

La inversión de la forma $\alpha' \longrightarrow \alpha$ aumenta a 1465°C , en presencia de un exceso de CaO , el C_2S reacciona con relativa lentitud con un exceso de uno u otro componente para formar CS , C_3S ó C_3S_2 .

Silicato cálcico, CS funde a 1544°C , se conocen de este dos formas polimorfos: wolastonita $\beta\text{-CS}$ y pseudowolastonita $\alpha\text{-CS}$. $\beta\text{-CS}$ es estable a baja temperatura y se invierte a $\alpha\text{-CS}$ por arriba

de 1125°C. La transformación es reversible aunque lenta en la dirección $\alpha \longrightarrow \beta$.

La forma β -CS muestra politipismo, es decir presenta pequeñas variaciones en el empaquetamiento en la forma en que se disponen las capas sucesivas en la estructura.

El aluminato tricálcico C_3A se preparó con base en el diagrama del sistema $CaO-Al_2O_3$, (El C_3A no presenta modificaciones polimórficas), así mismo se preparó el CA, ambos son compuestos que se encuentran presentes en el clinker del cemento, y se forman a temperaturas mayores de 1000°C.

2.11 SOLUCIONES SOLIDAS.

Puesto que la solubilidad entre dos ó más sólidos metálicos aumenta ó disminuye, se pone atención al grado de solubilidad entre ellos, - además del alcance ó posición de la solución ó soluciones sólidas presentes.

En los diagramas de fases con el objeto de saber de que tipo son las soluciones sólidas, se clasifican de acuerdo a su cristalografía en:

1. Solución sólida intersticial.
2. Solución sólida sustitucional ó iónica.

Solución sólida intersticial.

Se presenta cuando un átomo ó ión llena un hueco ó intersticio - existente en una red cristalina

Solución sólida por sustitución.

Se presenta cuando un átomo ó ión es desplazado y luego sustituido de la red cristalina por otro átomo, el cual debe ser de igual o menor estado de oxidación y generalmente de menor radio iónico, causando un incremento ó decremento en el volumen de la celda unitaria.

La red cristalina de una solución sólida es directamente proporcional al porcentaje atómico de soluto presente, esta relación es conocida como Ley de Vegard y se cumple algunas veces para soluciones sólidas metálicas^{13}.

2.12 DIFRACCION DE RAYOS-X.

La técnica de difracción de rayos-X es utilizada por los químicos en estudios de diagramas de fases para sólidos, siendo dos los objetivos principales: la identificación de compuestos desconocidos y la determinación de composición de fases presentes a diferentes condiciones en mezclas de sólidos.

La siguiente explicación proporciona una idea clara de los principios generales en que se basa esta técnica.

Los rayos-X son ondas electromagnéticas, que son difractadas por los cristales cuando inciden sobre un conjunto de planos. Se refuerzan unas a otras cuando la diferencia de caminos, entre las ondas difractadas en planos sucesivos es un múltiplo entero de longitudes de onda, esta es la condición para que se cumpla la Ley de Bragg, la cual es la base para la difracción de rayos-X.

La Ley de Bragg dice que para una longitud de onda de rayos-X dada, el rayo reflejado emerge solo en aquellos ángulos para los cuales se satisface la condición antes mencionada^{3}.

La ecuación de Bragg es la siguiente:

$$2 d \text{ seno } \theta = n \lambda$$

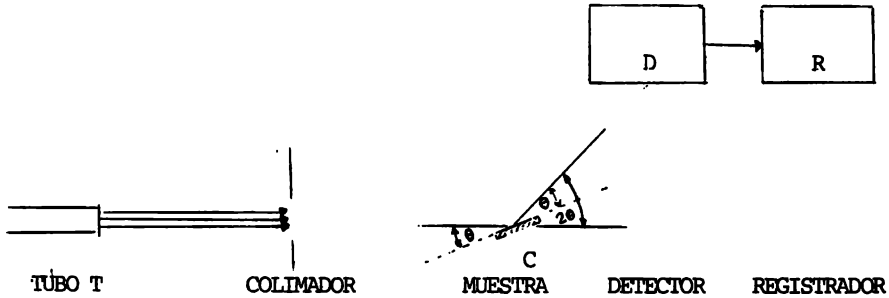
donde:

d = distancia entre planos.

n = número entero: n = 1, 2, 3, etc.

λ = longitud de onda de los rayos empleados.

θ = ángulo entre el plano y el rayo.



La radiación-X producida por el tubo T incide sobre una muestra C montada de tal manera que pueda girar; el ángulo de rotación se puede medir sobre la escala del aparato y mediante la rotación de la muestra se detecta, el haz dispersado por un conjunto de planos en una cámara detectora D cuya respuesta se registra para varios ángulos en un diagrama, en el cual se miden los valores de θ y se puede calcular el espaciamiento interplanar mediante la ecuación de Bragg; debida a que algunos planos - tienen una mayor densidad atómica que otros, la intensidad de los haces difractados varía para diferentes conjuntos de planos, siendo mayor la intensidad para planos de alta densidad atómica.

2.13 IDENTIFICACION DE DIAGRAMAS.

Cada estructura cristalina tiene su propio diagrama de espacios - interplanares e intensidades, el cual puede emplearse para su identificación.

En caso de tratarse de una sustancia desconocida, para su identificación se procede como sigue:

El diagrama de polvos es registrado y medido obteniéndose una serie de valores de distancias y de intensidades, estos datos se comparan con -

datos de rayos-X publicados hasta la fecha. Un libro índice clasifica todas las sustancias estudiadas según los valores de d en sus tres líneas más intensas, los cuales se comparan con las tres líneas más fuertes del diagrama obtenido para ver si coinciden con alguno de los compuestos registrados en el índice.

Se pueden encontrar varias posibilidades, las cuales son eliminadas basándose en el criterio de la persona que este identificando el diagrama, en caso de no encontrar una ficha que corresponda a los tres picos más intensos puede haber dos posibilidades: si la sustancia desconocida no esta registrada, deberán buscarse otros medios para su identificación; y si la sustancia desconocida es una mezcla, deberán prepararse diferentes combinaciones para encontrar una solución razonable. Si hay tres ó más compuestos la identificación es más complicada.

La técnica de difracción de rayos-X proporciona información con una exactitud de 5%, y es afectada por varios factores, entre los más importantes están: el efecto de orientaciones preferentes y la cristalización de la muestra analizada.

El método de difracción de rayos-X fué utilizado por Bogue y - Brownmiller^{2,3,13} en la identificación de las fases principales en el clinker del cemento; silicatos y aluminatos de calcio.

Actualmente se disponen de técnicas complementarias como: análisis térmico diferencial y microscopía óptica.

El compuesto predominante en el cemento Portland es el C_3S , el cual presenta cuatro formas polimorfas.

En el diagrama obtenido de C_3S se encontró que para la radiación Cu K α es un diagrama simple^{3} en la modificación trigonal, hay un - duplete en la forma monoclinica y un triplete en la forma triclinica, ($d = 1.7585$).

Un exceso de alúmina en el C_3S estabiliza la modificación monoclinica; si no hay suficiente alúmina se presenta la modificación triclinica, de aquí se deduce que la difracción de rayos-X puede emplearse para determinar el tipo ó modificación de C_3S presente en el clinker.

La identificación del C_2S es difícil por la coincidencia de líneas principales con la alita ó C_3S , por lo que se toman en cuenta las líneas débiles, para llevar a cabo la comparación.

Las líneas útiles para su identificación, en un diagrama de rayos-X de un clinker son el par a 2.448 y 2.403 Å.

La primera casi coincide con una línea débil de C_3S a 2.449 Å, - pero la línea a 2.403 esta aislada.

El C_3A se detecta por su línea más intensa a 2.70 Å. Es la única línea detectable en el clinker.

En un clinker, la posición del C_3A puede variar desde 2.669 Å, - en el C_3A puro a 2.699 Å., estas variaciones son debidas a la presencia de MgO ó Al_2O_3 .

El pico identificado generalmente es el 2.699 Å; la diferencia de valores se debe a la superposición del pico de C_3A con un pico espaciado 2.720-2.725 Å, probablemente algún silicato cálcico.

El MgO se detecta en el clinker por su pico a 2.106 Å y el CaO por el de 1.390 Å, la línea a 1.390 Å es una de las más débiles del compuesto; pues la línea más fuerte es a 2.40 Å pero coincide con una línea del $\beta-C_2S$.

Si hay presente más del 5% de CaO , la línea a 1.390 Å se vuelve - más intensa.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDIMIENTO

En un clinker normal se encuentran principalmente cinco o seis fases de interés, de las cuales la suma de tres componentes químicos $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ es casi el 90% en peso del total.

El trabajo experimental se inició con la preparación de los compuestos principales del clinker, silicatos y aluminatos. Se llevó a cabo utilizando como materia prima CaCO_3 , CaSO_4 , CaCrO_4 , K_2CrO_4 , CrO_3 , SiO_2 y Al_2O_3 grado reactivo analítico, se requiere que los reactivos estén secos; el procedimiento fué el siguiente:

- Se secaron los reactivos en una mufla a 300°C por 5 horas, con el propósito de eliminar el posible contenido de humedad y se guardaron en un desecador.
- Se pesaron en una balanza analítica en proporciones estequiométricas de acuerdo al silicato ó aluminato deseado, (en % en mol).
- Una vez pesados los reactivos, se mezclan en un mortero de ágata utilizando un disolvente para obtener una mezcla homogénea, evaporándolo posteriormente.
- Se colocó la muestra en un crisol de platino para evitar reacción entre la muestra y el crisol debido a que las reacciones se llevan a cabo a temperatura elevada.

- Enseguida se descarbonata la muestra por 12 horas, a una temperatura aproximada de 800°C.
- Por último se mete la muestra a una temperatura de formación de acuerdo con el diagrama de fases,^[15] en donde se especifica la temperatura de formación a una composición dada.

Periódicamente se obtiene un patrón de difracción de la muestra para saber si ya se formó o está próximo a formarse, es decir se sigue la secuencia de formación ya que son compuestos perfectamente caracterizables.

3.2 PREPARACION DE SILICATOS Y ALUMINATOS.

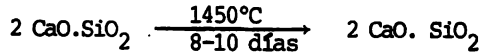
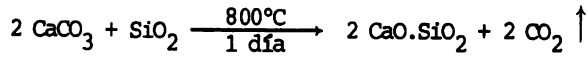
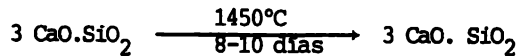
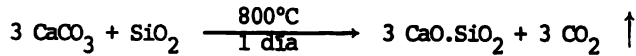
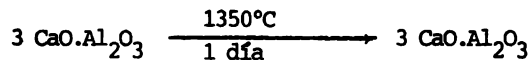
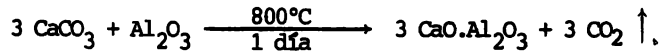
TABLA 3

CONDICIONES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS
PRINCIPALES DEL CLINKER

FORMULA	ABREVIATURA	TEMPERATURA °C	TIEMPO (DIAS)	OBSERVACIONES
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	1450	8-10	El C_2S deseado es la forma $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ya que tiene propiedades hidráulicas, frecuentemente se obtiene la forma $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Requiere un enfriamiento rápido para evitar su descomposición debajo de 1250°C a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y CaO .
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	1450	8-10	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	1350	1	No presenta problemas su formación.

REACCIONES DE FORMACION

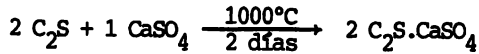
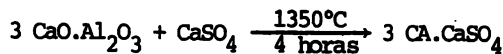
PREPARACION DE SILICATOS

C₂S BelitaC₃S AlitaC₃A Aluminato tricálcico

La preparación de los silicatos requiere mucho tiempo, es necesario comprender que en reacciones en el estado sólido los procesos de difusión son de gran importancia por el tiempo necesario para obtener el equilibrio en el sistema.

El coeficiente de difusión "D" es aproximadamente de 10^{-10} - 10^{-12} cm²/seg. para el estado sólido^{3}. La formación de los compuestos anteriores es primordial para el estudio que se realiza.

3.3 PREPARACION DE SULFOSILICATO Y SULFOALUMINATO DE CALCIO

SULFOSILICATO DE CALCIO ($\bar{S}\bar{S}$)SULFOALUMINATO DE CALCIO ($\bar{S}\bar{A}$)

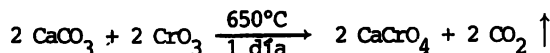
(Ver Figuras 4 y 5).

3.4 PREPARACION DE CROMOSILICATO Y CROMOALUMINATO DE CALCIO

El cromosilicato de calcio ($2 \text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaCrO}_4$) se denota por Y y cromoaluminato de calcio ($3 \text{CA} \cdot \text{CaCrO}_4$) por W.

Al utilizar compuestos cromados, como CaCrO_4 para formar Y y W, aumenta el grado de dificultad en cuanto a interpretación de resultados y complejidad de los compuestos obtenidos ya que los cromatos son compuestos que varían rápidamente su estado de oxidación, además son altamente higroscópicos por lo que hay que asegurar un buen secado.

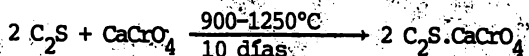
Debido al estado de oxidación variable en el cromo, el color es un buen indicador del estado de oxidación presente en cada compuesto, y por la variedad de colores que presenta, proporciona una idea clara del mecanismo de sustitución, cabe hacer notar que el CaCrO_4 es difícil de conseguir en el país por lo que se preparó en el laboratorio a partir de varios métodos, obteniéndose mejores resultados por medio de:



El propósito de combinar los compuestos con cromo es observar su influencia al reaccionar con los compuestos principales del clinker.

PREPARACION DE CROMOSILICATO DE CALCIO (Y).

Se intentó preparar por dos caminos, entre ellos:



obteniéndose resultados negativos, aún variando temperatura, tiempo y facilitando un contacto íntimo entre las fases al formar pastillas en una compresora.

De los métodos empleados el que tuvo éxito fue a partir de $\beta\text{-CS}$, CrO_3 y CaCO_3 ; calcinando la mezcla entre 900 y 1250°C por varios intervalos de tiempo^[12]. La calcinación se efectúa lentamente ya que su preparación presenta muchos problemas; obteniéndose finalmente a 950°C y 6 días un producto verde oscuro. Se observan variaciones de color a medida que se eleva la temperatura.

La muestra sin calcinar es naranja pálido.

La muestra a 700°C por 24 horas es café cobrizo.

La muestra a 950°C " " " " verde claro

" " " 1100°C " " " " verde oscuro.

Si la muestra se deja a 950°C y por un tiempo mayor a 48 horas, el producto es verde oscuro, este color indica que está presente una mezcla de estados de oxidación de Cr^{+3} y Cr^{+6} , para conocer la cantidad de Cr^{3+} y Cr^{6+} en el compuesto formado, se llevó a cabo un análisis químico volumétrico^[17].

DETERMINACION DE Cr^{3+} .

Se partió de 0.250g de muestra seca y molida, se funde con una

mezcla de ácido bórico y carbonato de sodio y se disuelve en H_2SO_4 , se transfiere la solución a un matraz de un litro, en donde se le adiciona $KMnO_4$ como oxidante, hasta que el color ambar ocasionado por el $KMnO_4$ persista. Se destruye el exceso de $KMnO_4$ con ácido clorhídrico, se adiciona sulfato ferroso amoniacal (0.1N) el cual se estandarizó previamente con $K_2Cr_2O_7$ (0.5N) y H_3PO_4 ($f = 1.75g/cm^3$). El exceso de sulfato ferroso amoniacal es titulado con $K_2Cr_2O_7$ (0.05N) usando difenil amina como indicador.

Fórmula para determinar Cr^{3+} cuando se parte de 0.250g.

$$\% \text{ de } Cr_2O_3 = 0.5067 (V-v)$$

donde V = Vol de $K_2Cr_2O_7$ (0.05N) utilizado en la estandarización del sulfato ferroso amoniacal.

v = Vol usado en la titulación en la muestra.

$$\text{Resultado} = 1.4\% \text{ de } Cr_2O_3$$

DETERMINACION DE CROMO TOTAL

Cálculos:

$$PM_{2C_2S.CaCrO_4} = 500g/mol.$$

$$PM_{Cr} = 55g/mol.$$

cantidad de muestra 0.250g utilizada.

$$500 \text{ ———— } 55$$

$$0.250 \text{ ———— } X$$

$$X = 0.0275g. \text{ de cromo}$$

$$0.250 \text{ ———— } 100\%$$

$$.0275 \text{ ———— } X$$

$$X = .11\% \text{ de Cr total.}$$

de lo cual se deduce que:

$$\text{Cr total} = \text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$$

$$\text{Cr total} - \text{Cr}^{3+} = \text{Cr}^{6+}$$

Resultados

$$\text{Cr total} = 11\%$$

$$\text{Cr}^{3+} = 1.4\%$$

$$\text{Cr}^{6+} = 9.6\%$$

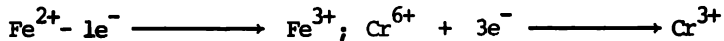
DISCUSION

El KMnO_4 óxida en la mezcla la cantidad de Cr^{3+} a Cr^{6+} y se reduce el Mn^{+7} a Mn^{+4} .

El exceso de Mn se destruye con H Cl, la reacción que se presenta es la siguiente:



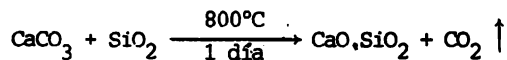
Con la sal de Mohr ó sulfato ferroso amoniacal ocurre lo siguiente:

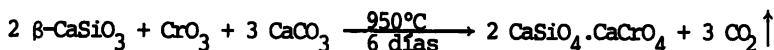


la oxidación del ión ferroso imparte a la solución un color amarillo y se dificulta ver el final de la reacción que pasa de violeta a rosa, para evitar esto, se agrega H_3PO_4 al 85% el cual forma con los iones férricos un complejo incoloro.

La adición de H_3PO_4 no perjudica en nada a la reacción fundamental de óxido reducción, que se efectúa en los cationes.

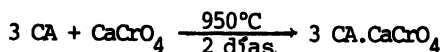
Para la formación de $2 \text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaCrO}_4$ (Y). primero se prepara el $\beta\text{-CS}$.





es un compuesto verde oscuro. (Ver Figura 6).

PREPARACION DE CROMOSILICATO DE CALCIO.



es un compuesto verde limón. Sin embargo, se afirma que no hay mezcla de diferentes estados de oxidación del Cr ya que concuerda con los valores que aparecen en la literatura^[16]. (Ver Figura 7).

3.5 ESTABILIDAD TERMICA DE SULFOALUMINATO (SA), CROMOALUMINATO (W) Y CROMOSILICATO DE CALCIO (Y).

El método que se siguió para estudiar la estabilidad térmica - de estos compuestos fué:

Se colocó la muestra en un sobre de platino, controlando pérdida de peso.

Se introducen las muestras a una mufla por períodos de 2 horas, elevando la temperatura y al final de cada tratamiento se obtiene un patrón de difracción y se compara con el patrón obtenido a la temperatura de formación del compuesto en cuestión, para ver si es estable ó se descompone.

TABLA 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS COMPUESTOS SOMETIDOS A TRATAMIENTO TERMICO

COMPUESTO	T E M P E R A T U R A (°C)									
	950.	1000.	1050.	1100.	1150.	1200.	1250.	1300.	1350.	1400.
3CA.CaSO ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
3CA.CaCrO ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
2C ₂ S.CaCrO ₄	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-

Donde (+) representa estabilidad térmica.

(-) representa inestabilidad térmica.

3.6 COMPATIBILIDAD TERMICA DE COMPUESTOS CROMADOS CON LOS PRINCIPALES CONSTITUYENTES DEL CLINKER.

Se pretende conocer en que medida pueden afectar los compuestos cromados la estructura cristalina de los principales constituyentes del clinker, ya que en última instancia afectarían la reactividad de los mismos frente al agua, lo cuál tendría como consecuencia efectos que irían en detrimento de las propiedades mecánicas que estos puedan desarrollar.

Se ponen a reaccionar los compuestos cromados obtenidos en una proporción 1:1 %mol., a diferentes temperaturas por un período de 24 horas. Generalmente se trabaja primero a una composición 1:1 para ver si hay reacción, si no la hay, existe compatibilidad entre los compuestos reaccionantes. Si hay reacción puede ser una solución sólida ó un posible compuesto nuevo.

TABLA 5

COMPATIBILIDAD TERMICA DE 3 CA.CaCrO₄ (W)

COMPUESTO	COMPOSICION (%mol.)	T(H)	t(°C)	OBSERVACIONES
W + C ₃ S	1:1(*)	24	1300	no compatible
W + C ₂ S	1:1	24	950	compatible
W + C ₃ A	1:1	24	950	no compatible
W + CaO	1:1	24	950	compatible

COMPATIBILIDAD TERMICA DE 3 CA.CaCrO₄ (W).

De los resultados experimentales, se encuentra que W con C₃A y C₃S al mezclarse en diferentes proporciones y sometiendo las muestras a un calentamiento de 950° y 1300°C respectivamente, se observa

que no hay compatibilidad a estas temperaturas las cuáles se - seleccionaron, en el caso del C_3S porque su estabilidad térmica es a partir de $1250^{\circ}C$ y en el C_3A porque era la temperatura que se destinó para estudiar la compatibilidad con los demás componentes del clinker.

TABLA 6

COMPATIBILIDAD TERMICA DE $2 C_2S.CaCrO_4$ (Y).

COMPUESTO	COMPOSICION(%mol.)	T(H)	t($^{\circ}C$)	OBSERVACIONES
Y + C_3S	1:1	24	1300	compatible
Y + C_2S	1:1	24	950	compatible
Y + C_3A	1:1	24	950	compatible
Y + CaO	1:1	24	950	compatible

TABLA 7

ESTUDIO DE COMPATIBILIDADES TERMICAS ENTRE COMPUESTOS CROMADOS.

COMPUESTO	COMPOSICION(%mol.)	T(H)	t($^{\circ}C$)	OBSERVACIONES
$\bar{S}S + Y$	25,50,75 ($\bar{S}S$)	24	950 1000	solución sólida
W + $\bar{S}A$	25,50,75 (W)	24	900 950 1000	solución sólida
$\bar{S}S + \bar{S}A$	25,50,75 ($\bar{S}A$)	24	900 950 1000	compatible
W + Y	25,50,75 (W)	24	900 950 1000	compatible

En las mezclas Y: $\bar{S}S$ y W: $\bar{S}A$ existen soluciones sólidas completas. En el caso de W- $\bar{S}A$ se confirman los resultados, con los publicados por Humel^{14,16} quién estudió este sistema en las intensidades por medio de difracción de rayos-X, notando el cambio para las reflexiones 444, 800, 844.

Para Y- $\bar{S}S$ también se corrobora la existencia de solución sólida completa estudiada por Trojer^{12} basandose en resultados ópticos y de difracción de rayos-X.

Por inspección de un patrón de difracción se tiene que una solución sólida, puede aumentar ó disminuir los parámetros de la red cristalina de un compuesto, produciendo un cambio en las líneas de difracción, siendo particularmente notable en los ángulos de Bragg mas altos, donde el desplazamiento de las líneas es relativamente mayor para un cambio dado en el espaciamiento de la red cristalina^{18}.

Por lo anterior y examinando los patrones de difracción de las diferentes mezclas del sistema binario W- $\bar{S}A$ se concluye que se manifiesta la presencia de solución sólida total.

Habiendo seguido el mismo procedimiento para el sistema Y: $\bar{S}S$ se confirmó también la existencia de solución sólida interrumpida. (Ver Tablas 8 y 9).

TABLA 8

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X PARA LA SOLUCION
 SOLIDA $3 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 + 3 \text{CaO}_3 - 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4$ ($\bar{\text{S}}\text{A}-\text{W}$)
 A UNA T = 950°C.

hkl	d Å	I/Io	d Å	I/Io	d Å	I/Io
	$3 \left[3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \right]$		$1 \left[3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \right]$		$1 \left[3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \right]$	
	$1 \left[3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \right]$		$1 \left[3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \right]$		$3 \left[3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \right]$	
422	3.77	100	3.75	100	3.83	100
532; 611	2.97	46	2.97	43	2.98	48
444	2.67	44	2.66	34	2.67	38
721; 633	2.53	23	2.51	16	2.53	19
730	2.41	15	2.40	14	2.45	18
822; 644	2.17	31	2.17	29	2.18	29

TABLA 9

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X PARA LA SOLUCION
 SOLIDA $2 \text{CaSiO}_5 \cdot \text{CaSO}_4 - 2 \text{CaSiO}_5 - \text{CaCrO}_4$ ($\bar{\text{S}}\text{S}-\text{Y}$)
 A UNA T = 950°C.

hkl	d Å	I/Io	d Å	I/Io	d Å	I/Io
	$3 \left[2\text{CaSiO}_5 \cdot \text{CaSO}_4 \right]$		$1 \left[2\text{CaSiO}_5 \cdot \text{CaSO}_4 \right]$		$1 \left[2\text{CaSiO}_5 \cdot \text{CaSO}_4 \right]$	
	$1 \left[2\text{CaSiO}_5 \cdot \text{CaCrO}_4 \right]$		$1 \left[2\text{CaSiO}_5 \cdot \text{CaCrO}_4 \right]$		$3 \left[2\text{CaSiO}_5 \cdot \text{CaCrO}_4 \right]$	
201	4.06	25	4.06	22	4.06	15
211	3.93	36	3.93	26	3.93	25
012	3.33	30	3.31	23	3.33	23
141	3.17	50	3.11	21	3.17	42
122	3.03	41	3.04	18	3.03	20
311	2.98	33	2.98	23	2.98	24
330; 321	2.83	100	2.83	100	2.83	100
331	2.61	38	2.61	23	2.61	21
042	2.56	27	2.58	30	2.56	30

En las Tablas 8 y 9 los valores de $d \overset{\circ}{\text{Å}}$ y de I/I_0 se tomaron con respecto a $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ y $2 \text{ CaSiO}_5 \cdot \text{CaSO}_4$ respectivamente. Estas muestras tuvieron tratamientos térmicos a 900, 950 y 1000°C. por un período de 24 horas.

Además se presenta para estos dos sistemas, valores experimentales de densidad, observándose cambios con respecto a la composición; estas muestras se sometieron a una temperatura de 950°C por 24 horas. (Ver Tablas 10 y 11).

TABLA 10

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DENSIDAD PARA Y: $\bar{S}S$.

COMPUESTO	COMPOSICION(%mol.)	$f \left(\frac{g}{cm^3} \right)$
Y + $\bar{S}S$	0.0-100	0.8783
Y + $\bar{S}S$	25-75	0.8786
Y + $\bar{S}S$	50-50	0.8789
Y + $\bar{S}S$	75-25	0.8797
Y + $\bar{S}S$	100-0.0	0.8994

TABLA 11

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DENSIDAD PARA W: $\bar{S}A$.

COMPUESTO	COMPOSICION(%mol.)	$f \left(\frac{g}{cm^3} \right)$
W + $\bar{S}A$	0.0-100	0.8650
W + $\bar{S}A$	25-75	0.8710
W + $\bar{S}A$	50-50	0.8782
W + $\bar{S}A$	75-25	0.8784
W + $\bar{S}A$	100-0.0	0.8840

Cabe hacer notar que la diferencia en los valores de "d" de los patrones de difracción para Y con $\bar{S}S$ y W con $\bar{S}A$ es muy pequeña por lo que, para observar la formación de estas soluciones sólidas es extremadamente difícil. (Ver Tablas 8 y 9).

Por consiguiente se hizo una comparación cualitativa con los valores de las distancias interplanares de SiO_2 y KCl con el fin de poder observar si había un desplazamiento de los picos de las soluciones sólidas de Y con $\bar{S}S$ y W con $\bar{S}A$; ya que por ser tan semejantes sus difractogramas se podría pensar que los picos pertenecen a un solo compuesto.

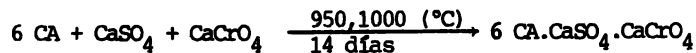
Estas mezclas se estudiaron a diferentes composiciones y temperaturas.

Los resultados de compatibilidad entre compuestos cromados se comprenden mejor en el cuadro de compatibilidad de la Fig. 3.

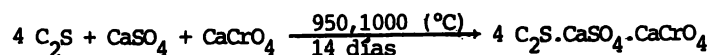
Una segunda comprobación y que fué decisiva consistió en formar estas mezclas a partir de sus constituyentes, lo cual se logró; pero su formación requirió más tiempo, estuvieron las muestras 7 días a 950°C y 7 días a 1000°C.

Las reacciones que se llevaron a cabo para esta parte fueron:

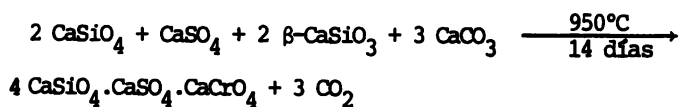
REACCION PARA LA FORMACION DE W: $\bar{S}A$. A PARTIR DE SUS CONSTITUYENTES.



REACCION PARA LA FORMACION DE Y: $\bar{S}S$. A PARTIR DE SUS CONSTITUYENTES.



otra forma para comprobar, que se llegó al equilibrio en la solución sólida Y: $\bar{S}S$ fué a partir de:



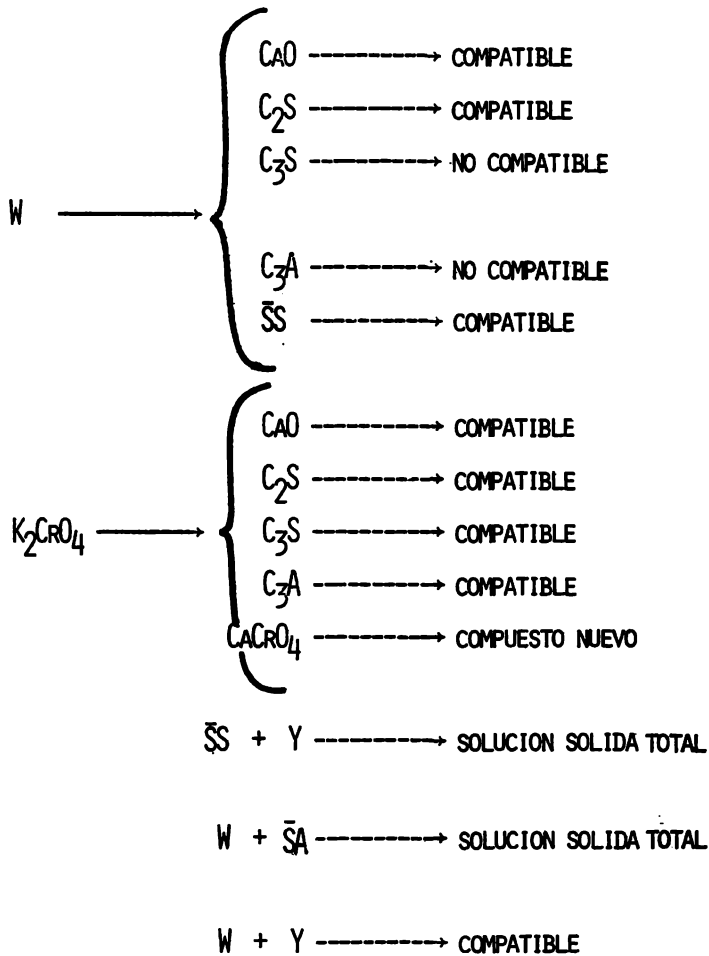
Cabe mencionar que la semejanza en los patrones de - difracción se debe a que W: $\bar{S}A$ y Y: $\bar{S}S$ tienen una estructura cristalina semejante, la cual no se determinó debido a que en estas mezclas no se forman cristales adecuados para un estudio cristalográfico.

TABLA 12

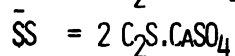
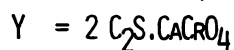
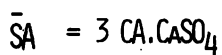
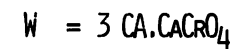
PATRON DE POLVOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE
PARA W y para $\bar{S}A$.

3 CA. $CaCrO_4$ (W)			3Ca. $CaSO_4$ ($\bar{S}A$)		
d Å	I/I ₁	2 θ	d Å	I/I ₁	2 θ
3.7540	100	23.7	4.8478	30.8	18.3
3.6043	20.5	24.7	4.6465	20.8	19.1
3.6187	24.5	27.5	4.0220	9.23	22.1
2.9592	47.8	30.2	3.7231	100	23.9
2.6518	35.9	33.8	3.1865	17.0	28.0
2.5014	19.7	35.9	2.9497	59.2	30.3
2.1659	34.2	41.7	2.8938	15.4	30.9
1.8105	21.4	50.4	2.8312	11.5	31.6
1.6287	14.5	56.5	2.6671	16.9	33.6
1.5395	17.9	60.1	2.6442	30.8	33.9
			2.5014	16.1	35.9
			2.3932	8.5	37.5
			2.1809	13.0	41.4
			2.1609	27.0	41.8
			1.8105	17.0	50.4
			1.6234	8.5	56.7
			1.5728	7.7	58.7

ESTUDIO DE COMPATIBILIDADES



DONDE:



CAPITULO IV

SISTEMA BINARIO K_2CrO_4 - $CaCrO_4$

Se estudió el sistema binario K_2CrO_4 - $CaCrO_4$ debido a que reúne los óxidos que forman parte de los constituyentes menores en la composición de un clinker de cemento Portland.

Rowe J.J.^{10} investigó el sistema binario K_2SO_4 - $CaSO_4$ encontrando una solución sólida limitada de $CaSO_4$ en K_2SO_4 , un eutéctico a 875°C y 34% en peso de $CaSO_4$, también una sola fase cristalina intermedia ($K_2SO_4 \cdot 2 CaSO_4$) langbeinita de calcio con una fusión incongruente a 1011°C. Tomando este sistema como antecedente se llevaron a cabo experimentos que consisten en la preparación del sistema binario K_2CrO_4 - $CaCrO_4$.

4.1 ESTUDIO DE ESTABILIDAD TERMICA PARA $CaCrO_4$ y K_2CrO_4 .

Primero se llevó a cabo un estudio de estabilidad térmica para cada cromato puro y el procedimiento es el siguiente: se colocaron muestras en sobres de platino y se elevó la temperatura cada 50°C por períodos de 2 horas, y al final de cada tratamiento se obtiene el patrón de difracción correspondiente.

Se observó que a medida que aumenta la temperatura, el K_2CrO_4 sublima, sin presentar descomposición. Se logra detectar por rayos-X hasta 875°C ya que después de esta temperatura se pierde casi todo el K_2CrO_4 .

El $CaCrO_4$ es estable hasta 1000°C, sin embargo se creía que existía una liberación de oxígeno a 800°C^{14}, por lo cual se sometió el compuesto puro a un análisis termogravimétrico y se observó que no hay pérdida de peso por liberación de oxígeno. Lo que sucede es que cuando

la temperatura es mayor de 750°C el estado de oxidación del cromo se reduce lentamente de Cr^{+6} a Cr^{+3} y la disociación completa del CaCrO_4 ocurre a 1125°C en $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ y $\text{CaO}^{[14,16]}$.

Una vez conocido el comportamiento térmico de los cromatos que ocupan nuestra atención se busca compatibilidad de estos con los constituyentes principales del clinker.

4.2 COMPATIBILIDAD TERMICA DE CaCrO_4 Y K_2CrO_4 CON LOS PRINCIPALES CONSTITUYENTES DEL CLINKER.

TABLA 13

ESTUDIO DE COMPATIBILIDAD TERMICA DE K_2CrO_4 CON LOS CONSTITUYENTES DEL CLINKER.

COMPUESTO	COMPOSICION (%mol.)	T(H)	t(°C)	OBSEVACIONES
$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{C}_3\text{S}$	1:1	24	1300	compatibles
$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{C}_2\text{S}$	1:1	24	950	compatibles
$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{C}_3\text{A}$	1:1	24	950	compatibles
$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CaO}$	1:1	24	950	compatibles

Al estudiar la estabilidad térmica del K_2CrO_4 se observó que la muestra sublima a una $t = 850^\circ\text{C}$. La mezcla K_2CrO_4 -fases del clinker coexisten ó sea que las fases del clinker estabilizan a los cromatos, además de que se controló el peso de las muestras y no se observó pérdida > 3% en mol.

TABLA 14

ESTUDIO DE COMPATIBILIDAD TERMICA DE CaCrO_4
CON LOS CONSTITUYENTES DEL CLINKER.

COMPUESTO	COMPOSICION (%mol.)	T (H)	t (°C)	OBSERVACIONES
$\text{CaCrO}_4 + \text{C}_3\text{S}$	1:1	24	1300	no compatible
$\text{CaCrO}_4 + \text{C}_2\text{S}$	1:1	24	950	no compatible
$\text{CaCrO}_4 + \text{C}_3\text{A}$	1:1	24	950	no compatible
$\text{CaCrO}_4 + \text{CaO}$	1:1	24	950	no compatible

El CaCrO_4 descompone a una $t = 1125^\circ\text{C}$ en la mezcla de óxidos ya mencionados, pero al combinarlo con las fases del clinker se observa que no son compatibles, tampoco es una mezcla de óxidos ni productos de descomposición de éstos.

4.3 PREPARACION DEL SISTEMA BINARIO $\text{CaCrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$

El procedimiento de trabajo en este sistema binario es el siguiente:

Se preparan muestras a lo largo de toda la línea de composición a intervalos de 5-10%mol., se ponen en sobres de platino y se someten a temperaturas variables para escoger las condiciones óptimas, estas condiciones son: temperatura entre $550\text{-}750^\circ\text{C}$ cuando las muestras están a temperaturas superiores a estas se observa una fusión aparente en algunas de ellas alrededor del 60% mol. de K_2CrO_4 .

Se sacaron varios termogramas de diferentes composiciones y se observó en todas ellas un cambio a una temperatura promedio de 670°C , la cual corresponde a la temperatura eutéctica del diagrama de fases - (Figura 2) y en base a los resultados de los estudios de rayos-X, la composición del eutéctico es $\sim 55\%$ mol. de CaCrO_4 .

En el intervalo de composiciones 50-70%mol. de CaCrO_4 , se encontró en los difractogramas una nueva fase llamada "L" cuyo patrón de difracción de polvos se presenta en la Tabla 16 y su difractograma en la Figura 10.

Se puede observar que éste difractograma es completamente diferente a los patrones de polvos de K_2CrO_4 y CaCrO_4 (Figuras 8 y 9 respectivamente) por consiguiente es probable que esta fase "L" tenga una composición \sim 60:40% mol. de K_2CrO_4 : CaCrO_4 ya que en ésta mezcla se obtuvo el patrón más puro. Esta fase "L" se descompone en K_2CrO_4 ss + CaCrO_4 ss a 640°C , por lo tanto es probable que sea una fase metaestable cuya composición probable es $3(\text{CaCrO}_4) - 2(\text{K}_2\text{CrO}_4) = \text{Ca}_3\text{K}_4\text{Cr}_5\text{O}_{20}$.

Con los datos obtenidos de todas las mezclas y con las condiciones de trabajo para cada una de ellas (Tabla 15), se procedió a dibujar un diagrama de fases tentativo para este sistema (Figura 2). La línea discontinua en la región del K_2CrO_4 quedó por confirmar, debido a que no se distinguieron las transformaciones polimórficas de la forma $\alpha \longrightarrow \beta$ porque se obtienen en un intervalo de temperaturas muy pequeño.

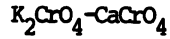
La región en donde aparece el compuesto "L" se encuentra con líneas discontinuas porque requiere estudios más detallados para su delineación.

NOTA: Es importante resaltar el efecto tóxico de los cromatos alcalinos sobre las personas que esten en contacto continuo con ellos, ya que producen desde irritación de las membranas mucosas hasta úlceras crónicas y dermatitis severas.

El causante de tales efectos es el cromo hexavalente. Esto muestra la importancia del problema del empleo del cromo en las industrias.

TABLA 15

MUESTRAS PREPARADAS EN EL SISTEMA BINARIO



MUESTRA	COMPOSICION (%mol.)	T(H)	t(°C)	OBSERVACIONES
1	5-95 ($K_2CrO_4 - CaCrO_4$) 24 48	24 48	600	K_2CrO_4 ss
2	10-90	24 48	650	K_2CrO_4 ss
3	15-85	24 48	650	K_2CrO_4 ss
4	25-75	24 48	650	K_2CrO_4 ss + $CaCrO_4$ ss
5	40-60	24 48	675 750	K_2CrO_4 ss + Liq. K_2CrO_4 ss + Liq.
6	50-50	24 48	700 750	K_2CrO_4 ss + Liq. Líquido
7	55-45	24 48	600 700	"L" Líquido
8	60-40	24 48	670	K_2CrO_4 ss + Liq. + $CaCrO_4$ ss
9	65-35	24 48	700 750	$CaCrO_4$ ss + Liq. $CaCrO_4$ ss + Liq.
10	70-30	24 48	700 750	$CaCrO_4$ ss + Liq. $CaCrO_4$ ss + Liq.
11	75-25	24 48	700 750	$CaCrO_4$ ss + Liq. $CaCrO_4$ ss + Liq.
12	87.5-12.5	24 48	700 750	$CaCrO_4$ ss $CaCrO_4$ ss

TABLA 16

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X PARA EL
COMPUESTO "L" (55% CaCrO_4 + 45% K_2CrO_4)

d Å	I/I ₀
4.06	10
3.59	25
3.53	15
3.41	13
3.14	100
3.03	20
2.96	14
2.81	35
2.66	11
2.61	13
2.40	11
2.34	10
2.17	10

V. F I G U R A S

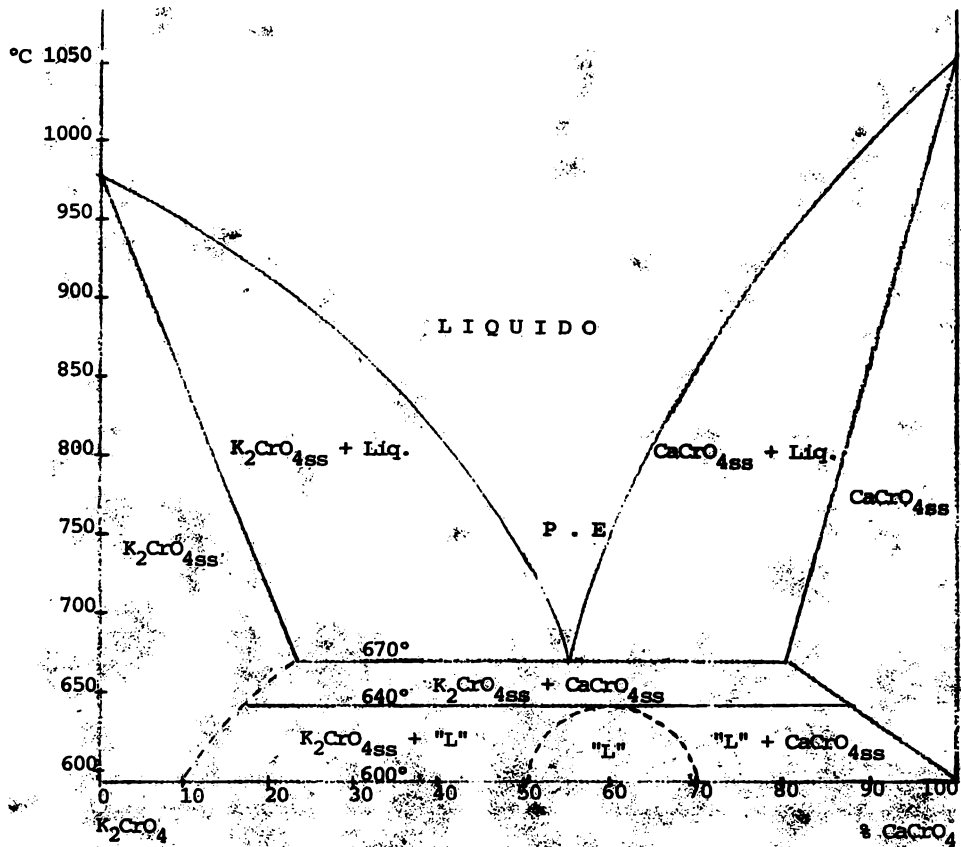


FIGURA 2. DIAGRAMA DE FASES PARA SISTEMAS K_2CrO_4 - $CaCrO_4$

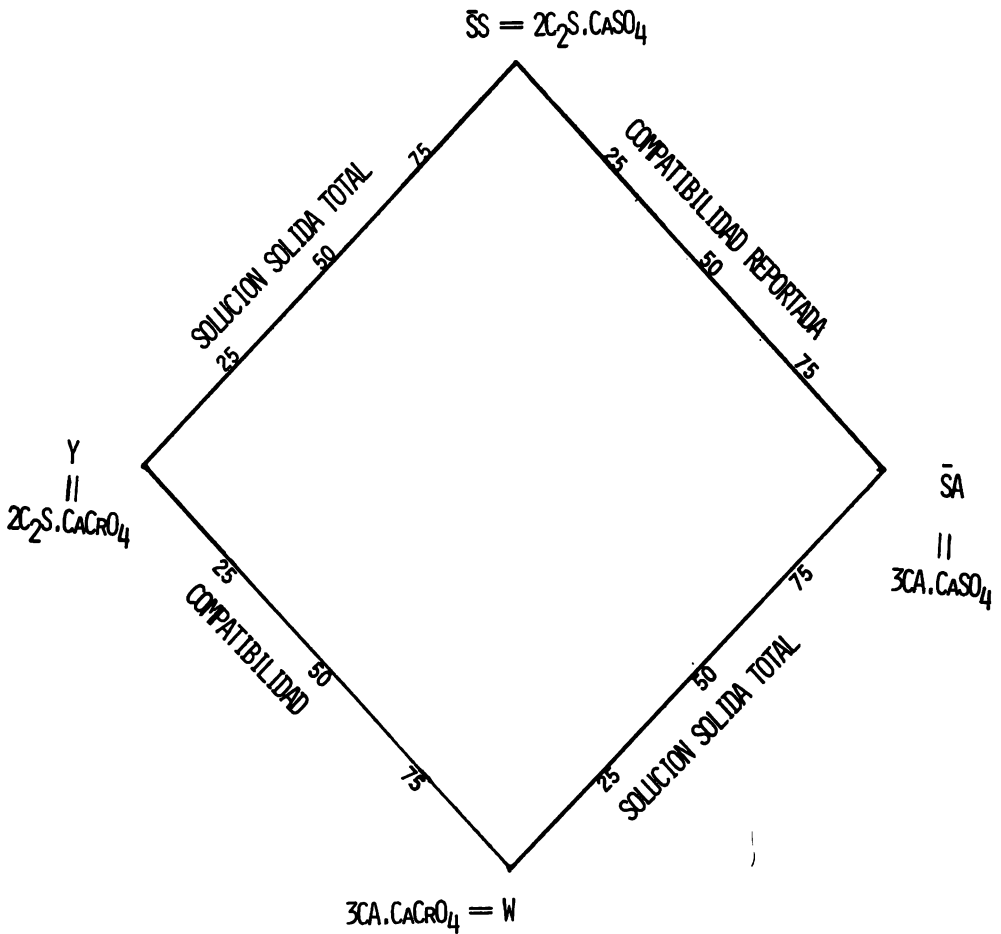


FIG.3 CUADRO DE COMPATIBILIDAD

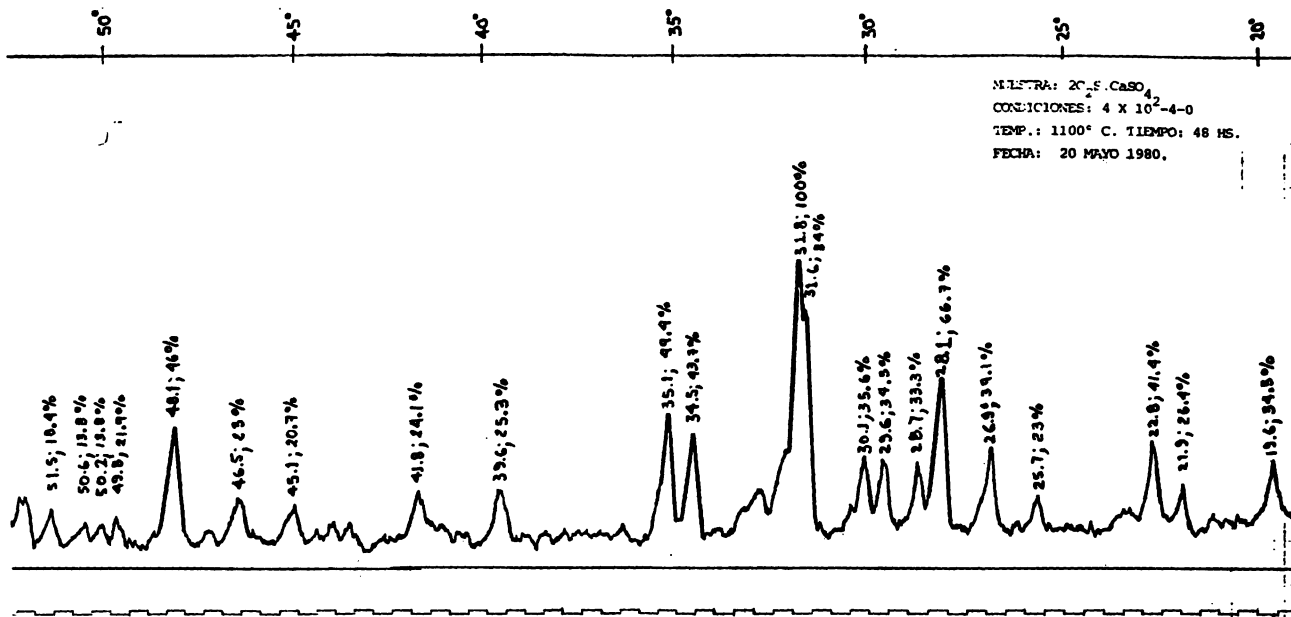


FIGURA 4.

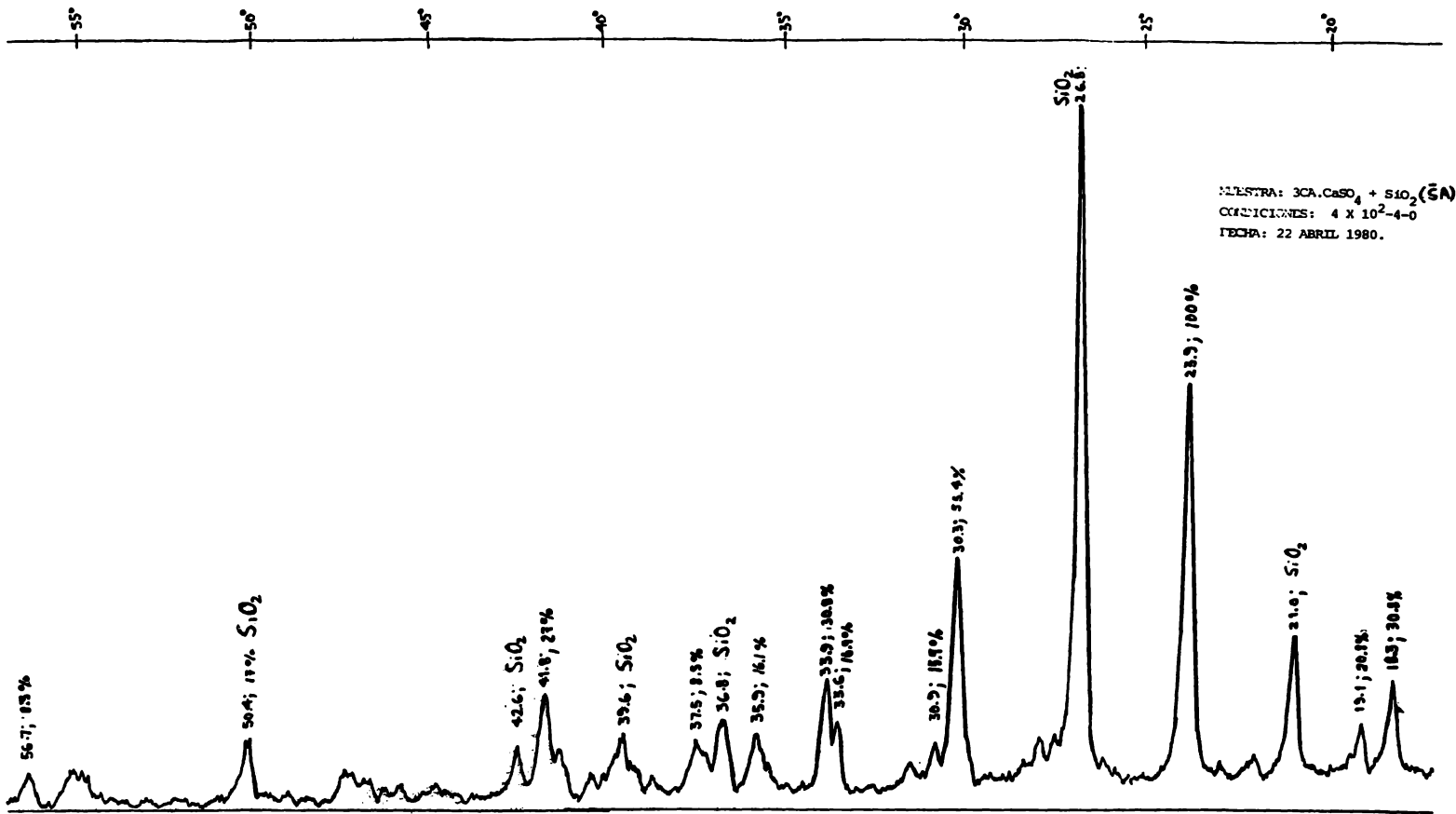


FIGURA 5.

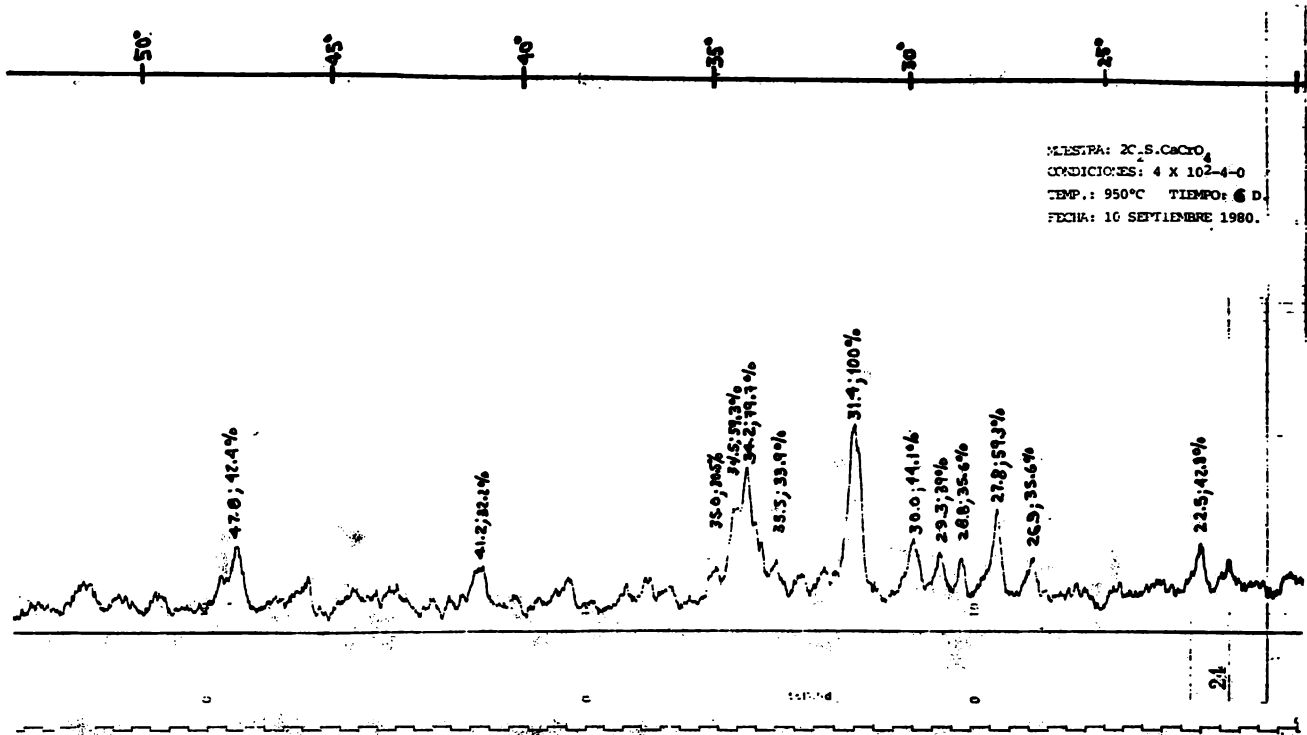


FIGURA 6.

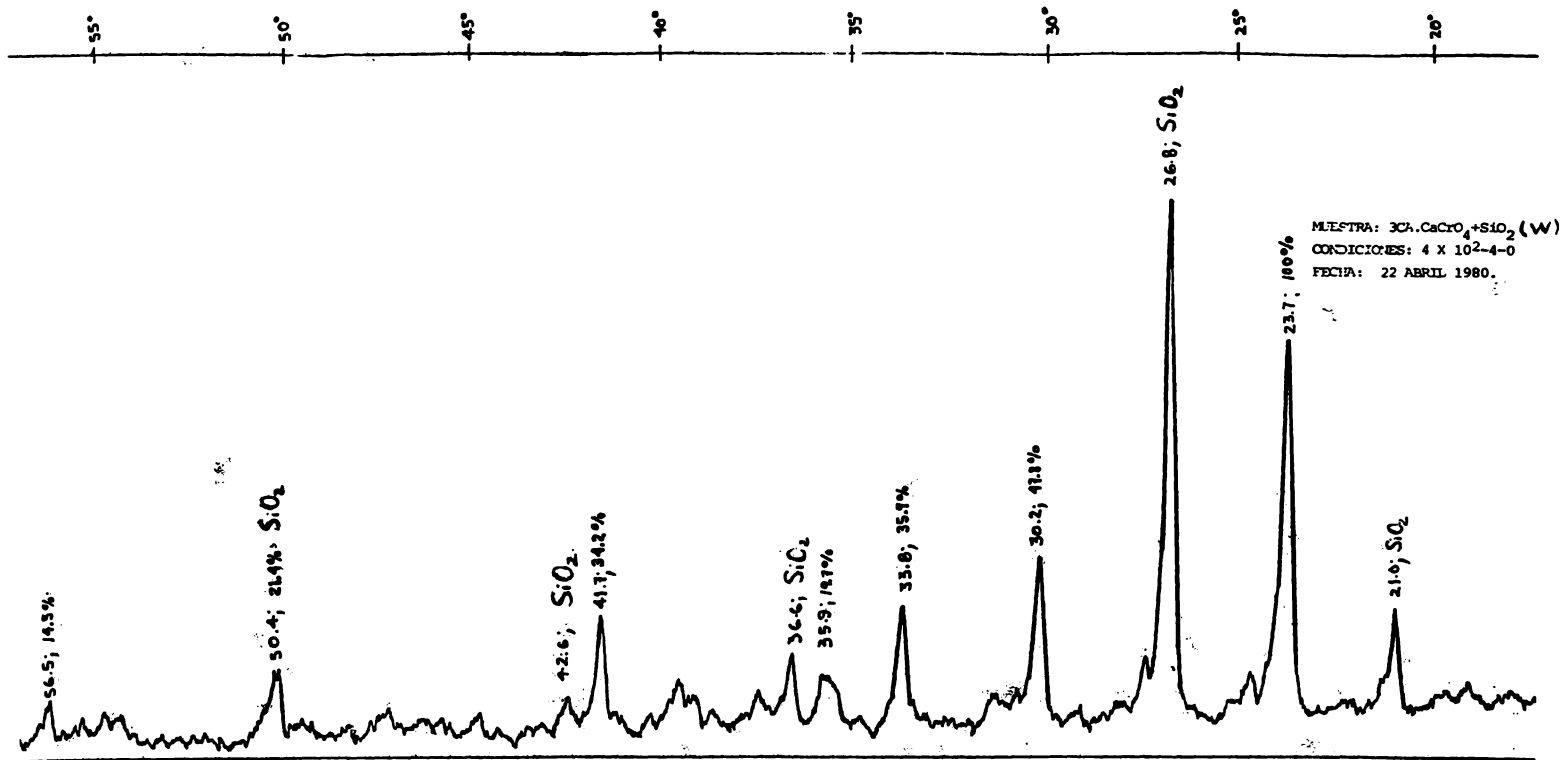


FIGURA 7.

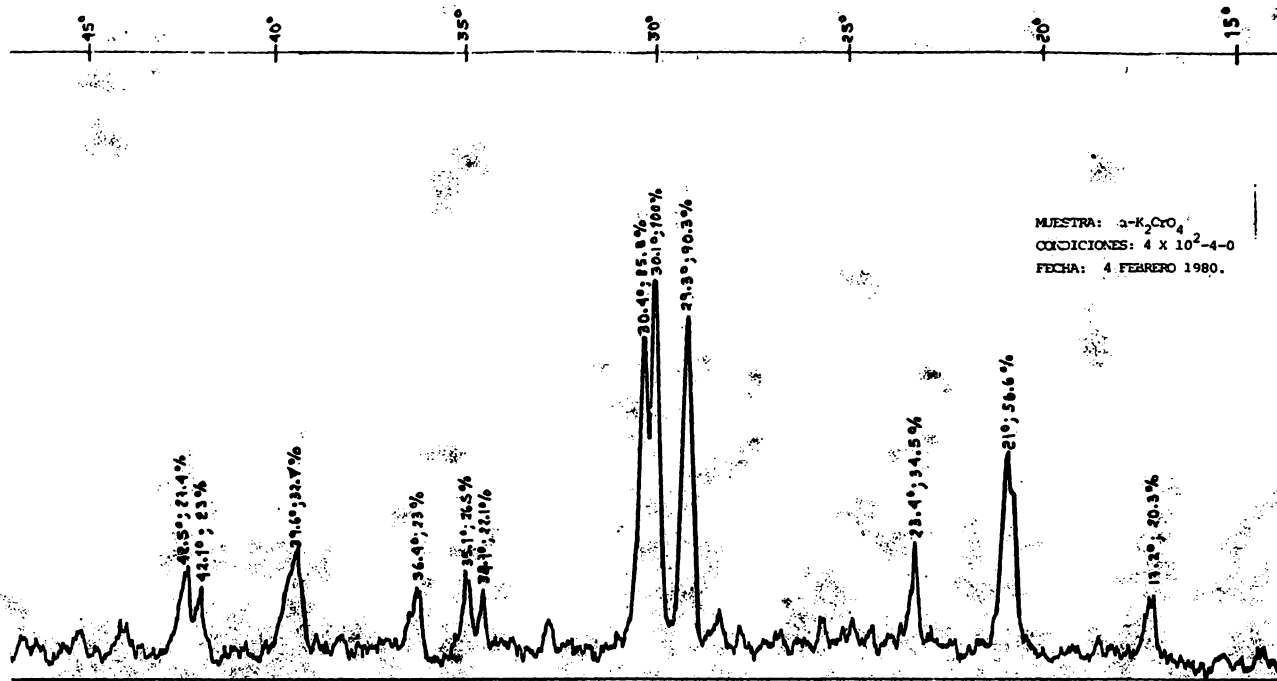


FIGURA 8.

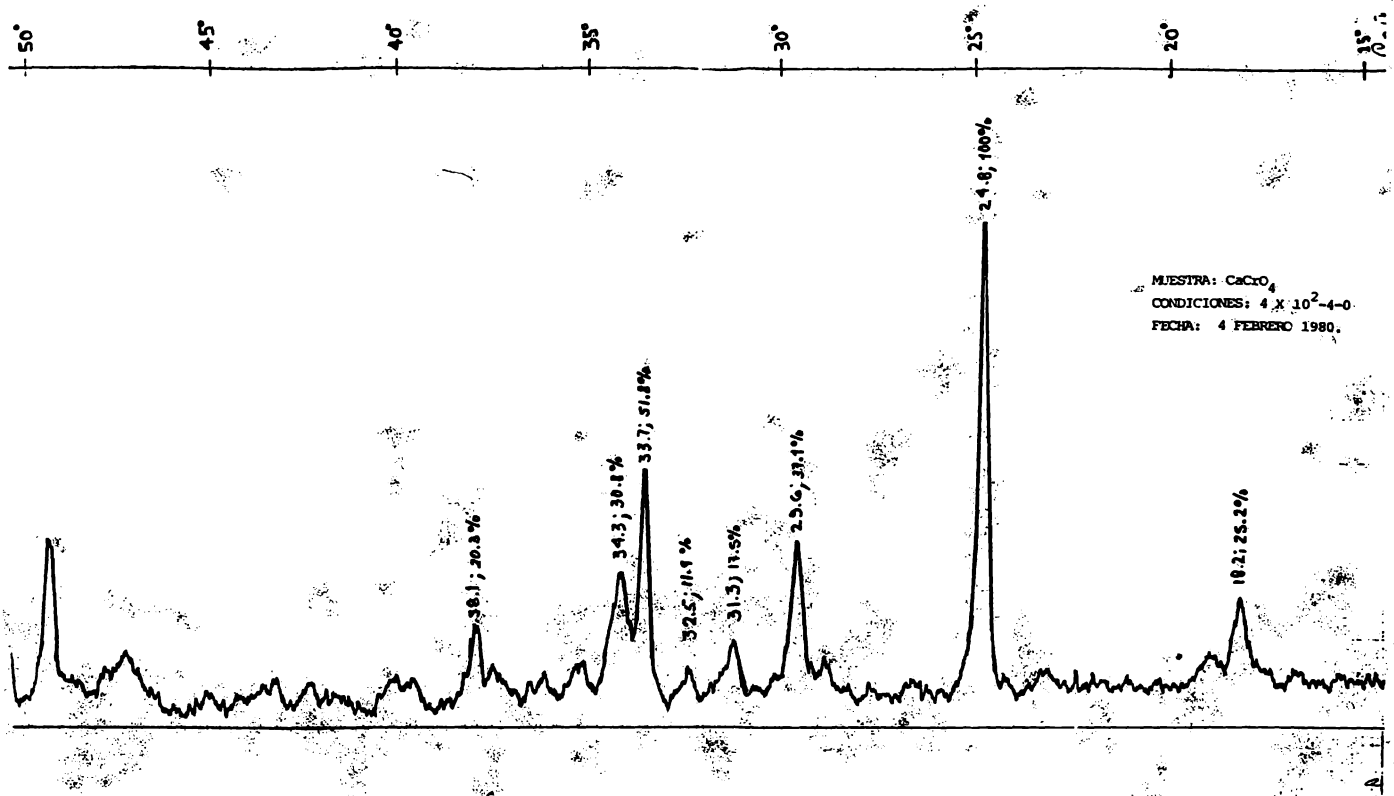


FIGURA 9.

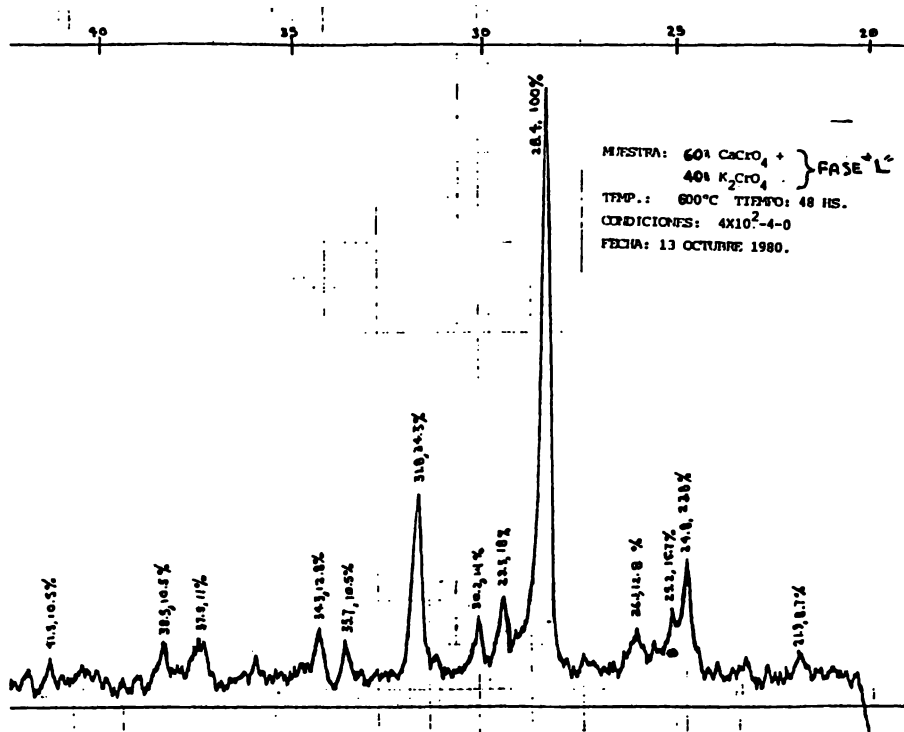


FIGURA 10.

CAPITULO

DISCUSION DE RESULTADOS

Al finalizar el trabajo experimental se encontraron los resultados que se mencionan a continuación.

Considerando el azufre dentro de la secuencia de reacción en el horno rotatorio, se procedió a formar dos compuestos sulfatados que son: el $2 C_2S.CaSO_4$ encontrado por Sundius y - Peterson., este compuesto se presenta formando anillos verdes indeseables que incrustan el revestimiento interno del horno - afectando las condiciones de operación del reactor, se formó - también el $3 CA.CaSO_4$ encontrado por Halsted y Moore, que también forma anillos indeseables. Una vez formados estos compuestos se llevó a cabo un estudio de estabilidades térmicas encontrándose lo siguiente:

$2 C_2S.CaSO_4$ es estable hasta $1100^{\circ}C$ y $3 CA.CaSO_4$ es estable hasta $1350^{\circ}C$.

Posteriormente se planteó la posibilidad de ocurrencia de compuestos cromados para lo cual se llevó a cabo la sustitución cristalocquímica del sulfato por cromato.

La preparación de $2 C_2S.CaCrO_4$ se logró después de varios intentos, lográndose obtener a partir de $\beta-CS$, $CaCO_3$ y CrO_3 , a - una temperatura entre 900 y $1200^{\circ}C$ por 6 días, este compuesto se caracterizó por difracción de rayos-X obteniéndose un patrón de difracción con estructura similar al $2 C_2S.CaSO_4$. Una vez sintetizado este compuesto cromado se estudió su estabilidad térmica

que presenta hasta 1100°C y luego se buscó su compatibilidad térmica con los principales constituyentes del clinker, encontrándose que es compatible con C_3S a 1300°C y con C_3A , C_2S y CaO a 950°C.

Además se llevó a cabo el análisis volumétrico para conocer cuantitativamente las cantidades de óxidos presentes en la cromatoesprurita encontrándose que $Cr^{3+} = 1.4\%$ (en mol.), $Cr^{6+} = 9.6\%$ y, Cr total = 11%.

Se hizo también la sustitución cristaloquímica en el 3 CA . $CaSO_4$ con cromo, obteniéndose 3 $CA.CaCrO_4$ este compuesto es estable hasta una temperatura de 1350°C ya que conserva su estructura cristalina, el patrón de difracción tiene gran semejanza con el obtenido para 3 $CA.CaSO_4$ lo que indica que ambos tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo. No se determinó experimentalmente su estructura cristalina debido a que no se consiguió formar cristales adecuados para un estudio cristalográfico, pero el patrón de difracción tiene una gran semejanza con el reportado por Peters y Hummel. Se observó la compatibilidad de W con los constituyentes del clinker y coexiste con C_2S y CaO , y no es compatible con C_3S y C_3A .

Posteriormente se llevó a cabo un estudio de compatibilidades entre compuestos cromados y sulfatados, se prepararon muestras a diferentes composiciones a lo largo de toda la línea que integra el sistema binario formado por 2 $C_2S.CaSO_4$ y 2 $C_2S.CaCrO_4$ que forma una solución sólida a lo largo de toda la coordenada de composiciones a temperaturas de 800°C hasta 1000°C.

Se comprobó que 3 CA.CaSO₄ y 3 CA.CaCrO₄ forman una solución sólida total, lo cual se comprobó, a lo largo de toda la línea de composiciones a temperaturas de 900 a 1000°C.

Para los sistemas binarios formados por 3 CA.CaCrO₄ y 2 C₂S.CaCrO₄ y para 3 CA.CaSO₄ y 2 C₂S.CaSO₄ se presenta una compatibilidad entre estas fases a temperaturas de 900°C a 1000°C.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que se han llevado a cabo sustituciones cristal químicas de cromato por sulfato en las fases no deseables que aparecen en la formación del clinker. Además, se estudió, con la formación de soluciones sólidas, la forma en que estos compuestos cromados alteran las fases constituyentes del clinker, esto es de utilidad para poder predecir su comportamiento en el proceso de fabricación del cemento, ya que porcentajes menores de 0.1% en peso, influyen de manera nociva, ya que la presencia de 0.1% de Cr₂O₃ tiene grandes efectos: en la cinética de formación de componentes del clinker, se incrementa la actividad hidráulica del cemento, se reduce la tensión superficial de la fase líquida durante la clinkerización, el C₃S se pulveriza y la cantidad de este se ve disminuida, y como es un componente principal (presente en un 54.1% en peso) la calidad del clinker disminuye.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Al finalizar el presente estudio y evaluar los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas se encontró que se logró la sustitución cristaloquímica de sulfato por cromato en los compuestos que se sintetizaron, que se sabe causan problemas en el proceso de clinkerizado.

Se llevó a cabo un estudio completo de estabilidades y compatibilidades térmicas de los compuestos cromados obtenidos con los constituyentes principales del clinker. A lo largo de la línea de composición a diferentes temperaturas; con lo cual se comprueba - que se alteran las fases constituyentes del clinker. Se confirmó también la formación de soluciones sólidas totales entre los compuestos formados con cromatos y sulfatos alcalinos que se consideran indeseables en el proceso de clinkerizado.

Se localizó con este trabajo un compuesto nuevo, llamado - fase "L" en el sistema binario no publicado $\text{CaCrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ y se reporta en diagrama de fases tentativo y el patrón de difracción de la fase "L".

Se considera que este trabajo tiene aún varias líneas por - investigar, siendo una de ellas las reacciones de hidratación del clinker con los compuestos cromados.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Neville, A.M., Tecnología del Concreto Ed., Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C. I, II, (1977)
- 2) Lea, F.M., The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd. Ed. Edward Arnold Publishers (1970)
- 3) Taylor H.F.W., La Química de los Cementos, Ed. Urmo, Bilbao, I, II, (1967)
- 4) Johansen V., Cem. and Conc. Res., 2, (1972)
- 5) Boikova, A.I., Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo I, (1968)
- 6) Pollit, H.W. y A.W. Brown., Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo I, (1968)
- 7) Nurse, RW., Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, I, (1968)
- 8) Anafuji, M., y T. Akira., Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo I, (1968)

- 9) Moore, A.E., *Cem. Technol.*, 7 (3) (4), (1976)
- 10) Rowe, J.J. y W.G.J. Morey., *Inorg. Nucl. Chem.* 27, (1965)
- 11) Pliego Cuervo, y F.P. Glasser., *Cem. & Conc. Res.* 7, (1977)
- 12) Trojer F., *Zement-Kalk-Gips*, 3, (1977)
- 13) Cullity, B.D., *Elements of R-X Diffraction.*, Ed. Addison Wesley, U.S.A. 12, (1967)
- 14) Peters D. y F.A. Humel., *Cem. & Conc. Res.* 9, (1979)
- 15) Levin-Robins-Mc Murdie, *Phase Diagrams for Ceramists* (American Ceramic Society) 3rd. Ed. (1965), (1967) y (1975)
- 16) Peters D. y F.A. Humel., *J.J. Am. Ceram. Soc.*, 59, (1976)
- 17) Bennett, H., y R.A. Reed., *British Ceramic Research Association* 12, (1971)
- 18) Peiser, A.S. y A.J. Wilson., *R-X diffraction by polycrystalline materials*, Chapman y Hall, London, (1960)